

## Capítulo 3

# Caracterización de capas delgadas de a-SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio por el método PECVD

### 3.1 Introducción

En este capítulo se presenta un estudio de los efectos que las condiciones del proceso del depósito producen sobre las propiedades de las capas de óxido de silicio amorfo obtenidas por la técnica PECVD, convenientes para las aplicaciones en óptica integrada. Los parámetros experimentales (temperatura, relación de flujos, flujo total, potencia, presión) han sido variados, individualmente, manteniendo el resto fijos.

Se han utilizado el silano y el protóxido de nitrógeno como gases precursores. Las capas se han estudiado en términos del índice de refracción ( $n$ ), composición ( $x$ ), contenido de impurezas ( $n_{\text{Si-H}}$  y  $n_{\text{N-H}}$ ), densidad ( $\rho$ ), espesor ( $d$ ), velocidad de crecimiento y tensión mecánica ( $\sigma_{ox}$ ). Para explicar la correlación entre las características de la película y los parámetros de proceso, se ha hecho una investigación local sobre la estructura y la composición de capas depositadas que se ha observado a través de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

## **3.2 Propiedades de las capas de a-SiO<sub>x</sub>: influencia de las condiciones del depósito**

Las propiedades de las capas de a-SiO<sub>x</sub> obtenidas por el método PECVD dependen de los parámetros del depósito como son: la temperatura, relación de flujos, potencia y presión.

Desde un punto de vista tecnológico es necesario conocer una serie de características que permitan definir y asegurar la repetitividad del proceso. En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la velocidad de depósito y la composición de las capas en función de los parámetros del proceso. La velocidad de depósito nos permitirá conocer el tiempo necesario para realizar un depósito de espesor determinado mientras que la composición nos permitirá definir el tipo de material que se deposita.

### **3.2.1 Caracterización de las capas depositadas en función del flujo total**

Para el estudio de las capas depositadas en función del flujo total, hemos seleccionado 16 muestras depositadas por el método PECVD. Las condiciones experimentales del depósito vienen dadas por las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 correspondientes a flujos de 150, 300 y 750 sccm, respectivamente. Los resultados obtenidos serán analizados en base al mecanismo de reacción expuesto en el capítulo 2.

| R  | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(Watt) |
|----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| 2  | 50                         | 100                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 5  | 25                         | 125                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 9  | 15                         | 135                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 14 | 10                         | 140                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 29 | 5                          | 145                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 59 | 2.5                        | 147.5                      | 300                    | 200                | 30                 |

Tabla 3.1: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a  $F_t = 150$  sccm.

| R  | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(Watt) |
|----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| 5  | 50                         | 250                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 9  | 30                         | 270                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 14 | 20                         | 280                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 29 | 10                         | 290                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 59 | 5                          | 295                        | 300                    | 200                | 30                 |

Tabla 3.2: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a  $F_t = 300$  sccm.

| R   | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(Watt) |
|-----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| 14  | 50                         | 700                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 29  | 25                         | 725                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 59  | 13                         | 737                        | 300                    | 200                | 30                 |
| 100 | 7.4                        | 742.6                      | 300                    | 200                | 30                 |
| 150 | 5                          | 745                        | 300                    | 200                | 30                 |

Tabla 3.3: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a  $F_t = 750$  sccm.

En este apartado se ha variado la relación de flujos  $R$  para tres valores diferentes del flujo total  $F_t$ . La presión en la cámara, la densidad de potencia de radiofrecuencia y la temperatura del sustrato se mantienen fijos durante el proceso de depósito a los valores  $200\text{ mTorr}$ ,  $0.07\text{ Watt/cm}^2$  ( $30\text{ Watt}$  de potencia directa) y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

### Velocidad de crecimiento

En la figura 3.1 se representa la variación de la velocidad de depósito con la relación de flujos  $R$  para los tres valores del flujo total,  $F_t$ .

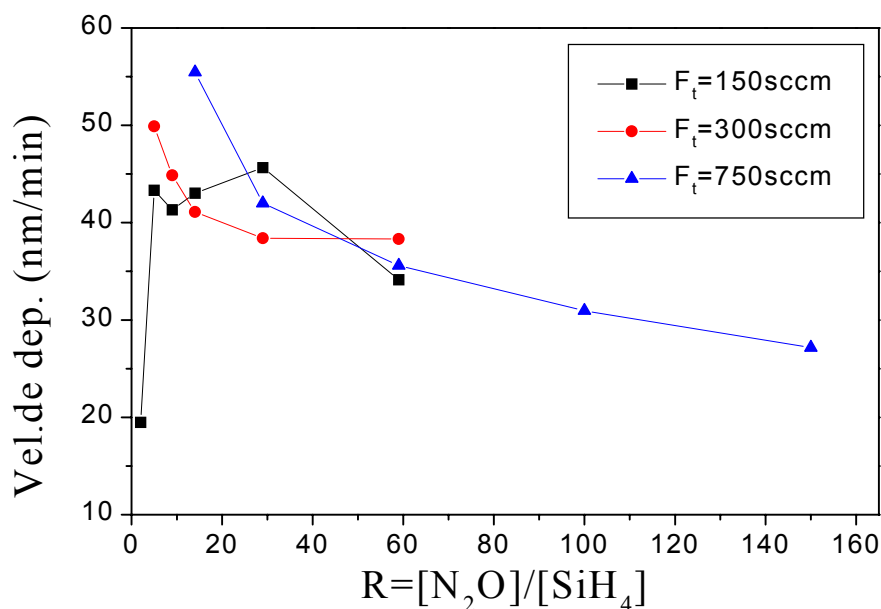


Figura 3.1: Variación de la velocidad de depósito con la relación de flujos,  $R$ .

En el caso  $F_t = 150\text{ sccm}$  se observan tres zonas diferentes. Para  $R \leq 5$  la velocidad de depósito aumenta rápidamente con  $R$ . Para  $9 \leq R \leq 29$  la velocidad aumenta también pero con una pendiente más suave. A partir de  $R \sim 29$  la velocidad tiende a disminuir aumentando  $R$ .

En los casos  $F_t = 300\text{ sccm}$  y  $750\text{ sccm}$ , se observa que la velocidad de depósito

disminuye cuando R aumenta.

De forma general se puede decir que haciendo uso de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  como gases precursores, se obtiene una disminución de la velocidad de depósito cuando R aumenta [1, 2], estando cifrada la velocidad de depósito en torno a las decenas de *nm* por minuto. Ello significa que para crecer una película de  $\sim 1 \mu\text{m}$  de grosor, se necesita del orden de 20 minutos. Caso a parte resulta cuando R es inferior a 10 y el flujo total es de 150 *sccm*, ya que los tiempos estimados para crecer  $\sim 1 \mu\text{m}$  se alargan hasta 1 hora. Este comportamiento se explica suponiendo que la reacción está limitada por la descomposición del silano y el hecho de que al aumentar la relación de flujos se produce una mayor dilución del silano; como consecuencia, la velocidad disminuye.

Bajo las condiciones experimentales de este trabajo, la potencia y la temperatura de depósito son suficientemente altas para dar lugar a una descomposición completa del silano [3] y, por tanto, el proceso del depósito estará limitado por la concentración del protóxido de nitrógeno, como precursor del oxígeno activo. En el caso de  $F_t = 150 \text{ sccm}$ , a medida que crece la relación R, aumenta la concentración de protóxido de nitrógeno y se produce un incremento de la velocidad de depósito consecuencia de la mayor producción de especies reactivas. Esto ocurre hasta llegar a saturar la producción de dichas especies, siendo entonces cuando comienza a producirse un efecto de dilución que hace disminuir la velocidad de depósito. Mientras que en el caso de  $F_t = 300 \text{ sccm}$  o  $750 \text{ sccm}$ , la dilución del silano tiene lugar desde el principio de la reacción debido a que a partir de  $R=5$  la fase gaseosa contiene una proporción de protóxido de nitrógeno que es 5 ordenes de magnitud mayor que la del silano, de forma que cualquier aumento de esta proporción diluye el poco silano presente, provocando así una disminución de la velocidad.

### **Composición y contenido en impurezas**

En las tres figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se representan los espectros FTIR de los subóxidos de silicio depositados para diferentes valores de relaciones de flujo, R, para los tres diferentes valores del flujo total,  $F_t$ , respectivamente. Los valores de las frecuencias para cada pico de absorción se recogen en las tres tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

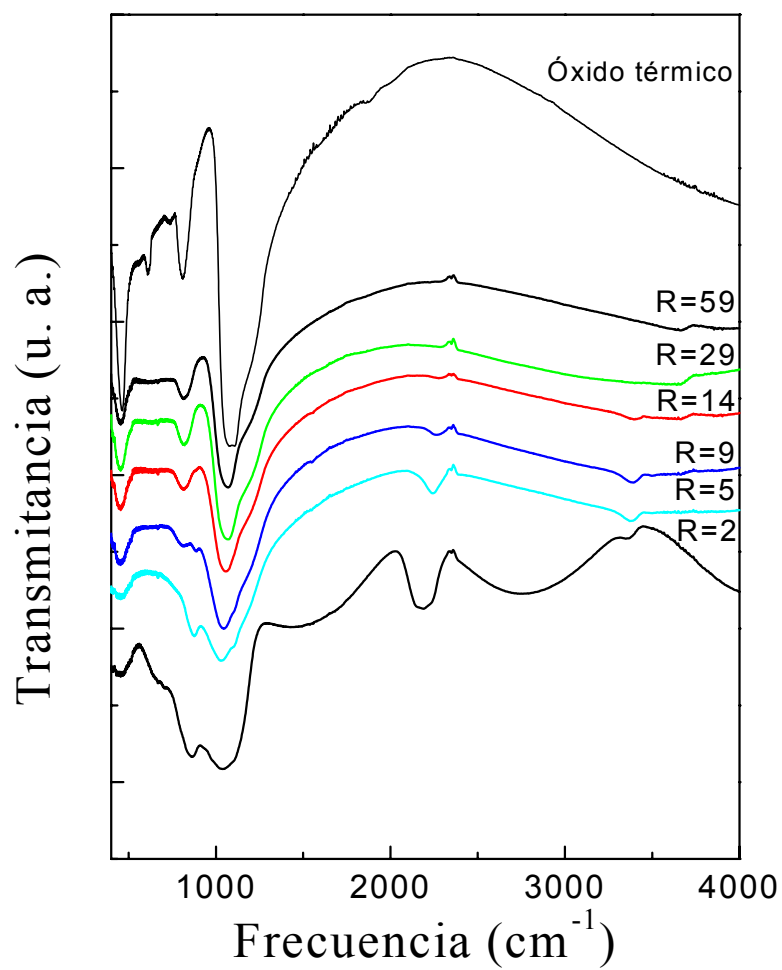


Figura 3.2: Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R;  $F_t=150$  sccm.

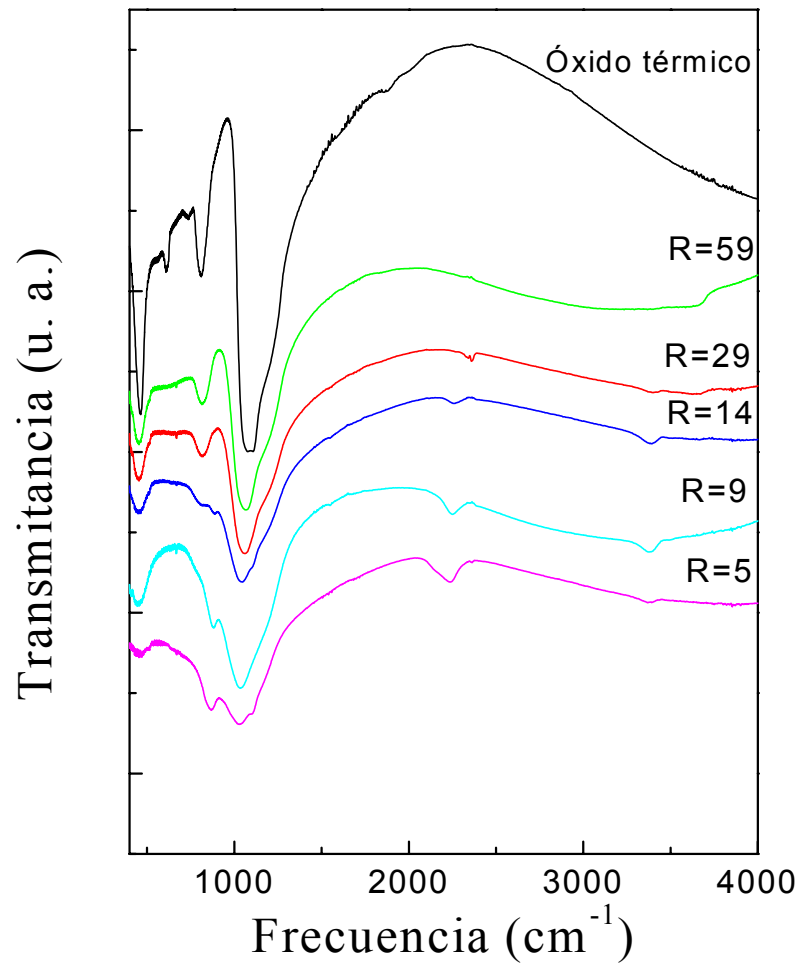


Figura 3.3: Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R;  $F_t=300$  sccm.

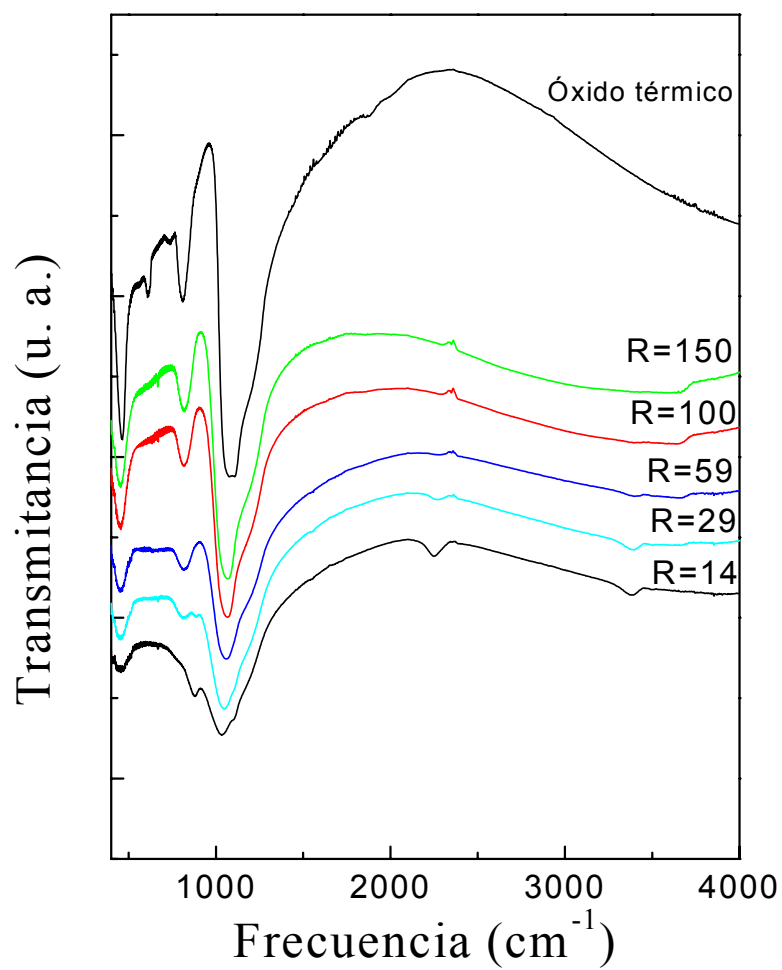


Figura 3.4: Variación de los picos de absorción en el infrarrojo para subóxidos de silicio obtenidos con diferentes valores de relación de flujos, R;  $F_t=750$  sccm.



| <b>R</b> | Si-O<br>rocking | Si-O<br>bending | Si-H<br>bending | Si-O<br>stretching | Si-H<br>stretching | N-H<br>stretching | Si-OH<br>stretching |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 2        | 454             | —               | 862             | 1036               | 2190               | 3346              | —                   |
| 5        | 454             | —               | 876             | 1030               | 2242               | 3372              | —                   |
| 9        | 454             | 810             | 886             | 1046               | 2258               | 3390              | —                   |
| 14       | 454             | 814             | —               | 1056               | 2276               | 3400              | 3662                |
| 29       | 454             | 820             | —               | 1070               | —                  | —                 | 3662                |
| 59       | 454             | 814             | —               | 1072               | —                  | —                 | 3664                |

Tabla 3.4: Valores de las frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R,  $F_t=150$  sccm.

| <b>R</b> | Si-O<br>rocking | Si-O<br>bending | Si-H<br>bending | Si-O<br>stretching | Si-H<br>stretching | N-H<br>stretching | Si-OH<br>stretching |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 5        | 454             | —               | 872             | 1030               | 2238               | 3368              | —                   |
| 9        | 444             | —               | 882             | 1036               | 2252               | 3382              | —                   |
| 14       | 454             | 820             | 886             | 1046               | 2262               | 3392              | —                   |
| 29       | 454             | 814             | —               | 1059               | —                  | 3400              | 3628                |
| 59       | 454             | 814             | —               | 1066               | —                  | —                 | 3636                |

Tabla 3.5: Valores de las frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R,  $F_t=300$  sccm.

| <b>R</b> | Si-O<br>rocking | Si-O<br>bending | Si-H<br>bending | Si-O<br>stretching | Si-H<br>stretching | N-H<br>stretching | Si-OH<br>stretching |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 14       | 454             | —               | 882             | 1036               | 2250               | 3390              | —                   |
| 29       | 454             | 810             | 886             | 1048               | 2268               | 3390              | —                   |
| 59       | 454             | 814             | —               | 1056               | —                  | 3400              | 3642                |
| 100      | 454             | 814             | —               | 1066               | —                  | —                 | 3640                |
| 150      | 454             | 820             | —               | 1066               | —                  | —                 | 3640                |

Tabla 3.6: Valores de las frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos de absorción para diferentes relaciones de flujos R,  $F_t=750$  sccm.

Para  $F_t = 150$  sccm, el espectro correspondiente al material obtenido para una relación de flujos,  $R= 59$ , es muy parecido al espectro del óxido térmico, pero con diferencias en la forma y en la frecuencia del pico característico del modo “stretching” y que corresponde a la frecuencia  $1072 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 3.2).

En el caso de  $F_t = 300$  sccm, y a una relación de flujos,  $R=59$ , el modo “stretching” corresponde a la frecuencia  $1066 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 3.3). Y para  $F_t = 750$  sccm, y una relación de flujos,  $R= 150$ , el modo “stretching” corresponde a la frecuencia  $1066 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 3.4). La frecuencia del modo “stretching” disminuye al disminuir el valor de la relación de flujos,  $R$ .

Pai et al. [4] han medido el contenido de oxígeno en los subóxidos de silicio ( $x$  en  $\text{SiO}_x$ ) con la técnica “electron microprobe” que escalaron de una forma aproximadamente lineal con la frecuencia máxima de la banda de absorción del enlace Si-O “stretching” y que puede calcularse utilizando la expresión:

$$\nu = 940 + 67 x \quad (\text{en } \text{cm}^{-1}) \quad (3.1)$$

donde  $x$  es el contenido de oxígeno en  $\text{SiO}_x$  y  $\nu$  es la frecuencia del pico característico de Si-O-Si stretching.

El valor  $940 \text{ cm}^{-1}$  en la ecuación 3.1 es aproximadamente la frecuencia del SiO stretching de la impureza de O en una red a-Si:H [5] y la pendiente de  $67 \text{ cm}^{-1}$  indica que la frecuencia es de  $1074 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{SiO}_2$ .

En la figura 3.5 observamos que el contenido en oxígeno aumenta con la relación de flujos, este comportamiento parece indicar que cuando nos desplazamos hacia relaciones de flujo altas, los espectros obtenidos son análogos al del óxido de silicio térmico.

Por lo que se refiere al modo Si-O “bending”, la intensidad del pico al rededor de  $810 \text{ cm}^{-1}$  disminuye para relaciones de flujo, inferiores a  $R = 9, 14$  y  $29$  correspondientes a  $F_t = 150$  sccm,  $F_t = 300$  sccm y  $F_t = 750$  sccm, respectivamente. Relacionado

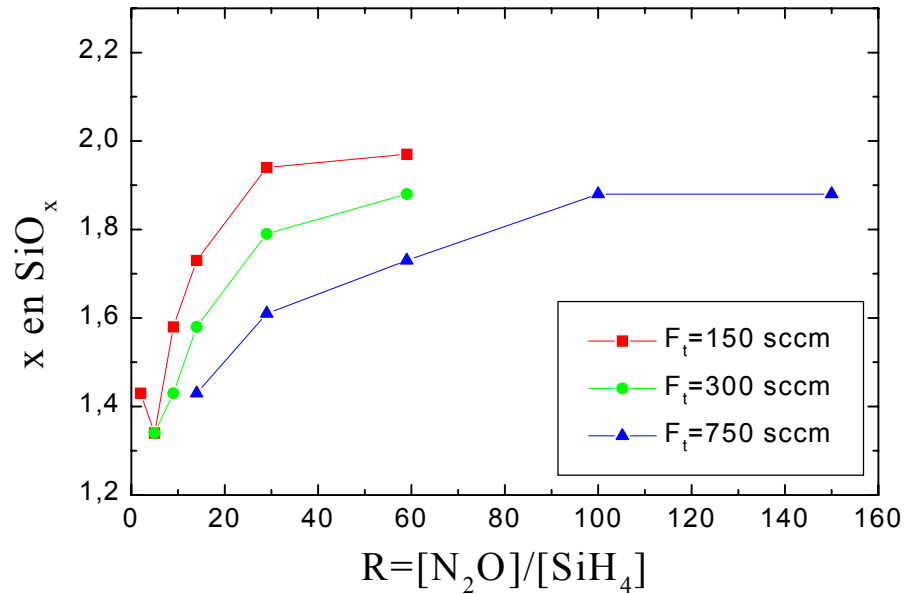


Figura 3.5: Contenido en oxígeno ( $x$  en  $\text{SiO}_x$ ), obtenido a partir de medidas FTIR y de la ecuación (3.1), en función de la relación de flujos,  $R$ , para tres valores de flujo total 150, 300 y 750 sccm.

con esta disminución está la aparición de otro pico, alrededor de  $870 \text{ cm}^{-1}$ , que es característico del enlace Si-H “bending”. Este pico ha sido observado también por otros autores [6].

El pico al rededor de  $810 \text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente para relaciones de flujo,  $R=5, 9$  y  $14$  correspondientes a  $F_t = 150 \text{ sccm}$ ,  $F_t = 300 \text{ sccm}$  y  $F_t = 750 \text{ sccm}$ , respectivamente, al mismo tiempo que aumenta la intensidad del pico al rededor de  $870 \text{ cm}^{-1}$ . También aparece un pico  $2230 \text{ cm}^{-1}$  de intensidad muy pequeña que es característico del enlace Si-H “stretching” [7].

El pico alrededor de  $3360 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace N-H “stretching”, desaparece completamente para relaciones de flujo,  $R= 29, 29$  y  $59$  correspondientes a  $F_t = 150 \text{ sccm}$ ,  $F_t = 300 \text{ sccm}$  y  $F_t = 750 \text{ sccm}$ , respectivamente. La desaparición de este pico conlleva la aparición, al aumentar  $R$ , del enlace Si-OH alrededor de  $3640 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de infrarrojo muestran que a bajas relaciones de flujo el material obtenido está enriquecido en silicio. Por ello aparecen los modos correspondientes a los enlaces Si-H (bending y stretching a las frecuencias  $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (ver figuras 3.3 - 3.5)). Cuando la relación de flujos, R, aumenta disminuyen las intensidades correspondientes a estos picos y los espectros se asemejan más al del óxido térmico. Así, la composición del material varía con la relación de flujos, aumentando la proporción de oxígeno en la capa a medida que aumenta la concentración del protóxido de nitrógeno en la fase gaseosa. Además, con el aumento de la relación de flujos R, disminuye la cantidad de hidrógeno incorporado a la capa.

El contenido de hidrógeno y nitrógeno, se ha determinado a partir de las intensidades de las bandas correspondientes a los modos de vibración Si-H “stretching” y N-H “stretching”, respectivamente, en el espectro de absorción infrarroja. En las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, se presentan los espectros de absorción de las muestras estudiadas donde se puede observar los picos correspondientes a los modos de vibración Si-H “stretching” y N-H “stretching”.

Las densidades  $n_{\text{Si-H}}$  y  $n_{\text{N-H}}$  se han calculado a partir de la intensidad de las absorciones de las bandas Si-H y N-H, respectivamente, deducidas de los espectros de las figuras 3.2, 3.3 y 3.4, usando la expresión [8, 9]:

$$N = A_s \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \simeq \frac{A_s}{\nu_0} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.2)$$

donde  $N$  es el número de enlaces por  $\text{cm}^3$  de Si-H o N-H,  $A_s$  es la constante de calibración determinada a partir de la técnica de reacción ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) [10],  $\nu_0$  es la frecuencia correspondiente al máximo de la banda de absorción y  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción determinado a partir del espectro de absorción infrarroja.

Las constantes de calibración utilizados para el cálculo del contenido de hidrógeno son: En el caso del enlace Si-H a la frecuencia  $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ . Mientras que para los enlaces N-H a la frecuencia  $\sim 3360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_s = 2.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  [11].

La absorción puede calcularse a partir del espectro de transmitancia a través de la relación:

$$\text{Absorción} = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.3)$$

donde  $d$  es el espesor del film.

Para evaluar las áreas de los picos de absorción del N-H y Si-H a frecuencias en torno de  $3350 \text{ cm}^{-1}$  y  $2160 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, hacemos un ajuste polinómico del fondo espectral. Este procedimiento permite obtener una mayor precisión en la determinación de las áreas de los picos de absorción y, por lo tanto, de la concentración del hidrógeno. En la figura 3.6 se muestra la absorción del enlace Si-H con un ajuste polinómico sobre la oscilación. Las condiciones del depósito de la muestra utilizada son:  $F_t = 150 \text{ sccm}$ ,  $R=5$ ,  $T_d = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , Potencia =  $30 \text{ W}$  y Presión =  $200 \text{ mTorr}$ .

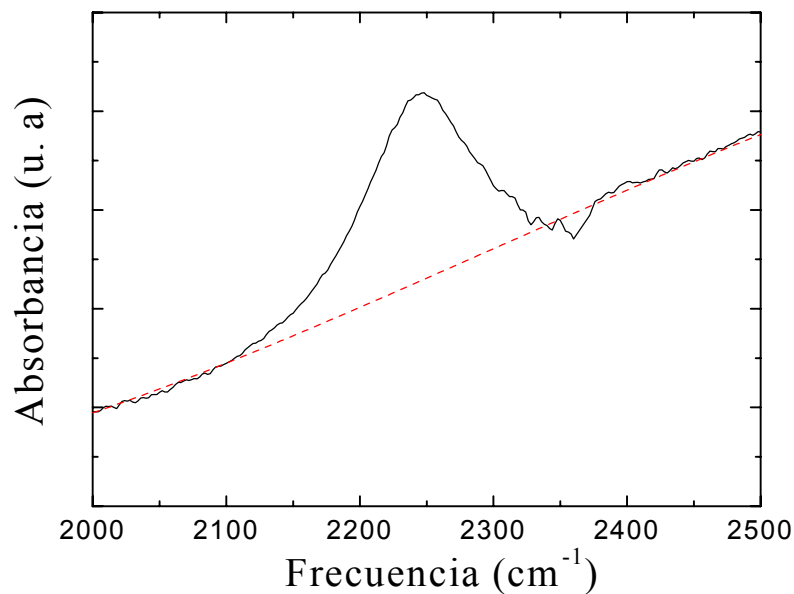


Figura 3.6: Ajuste polinómico de la oscilación.

Puesto que las absorciones debido al  $\text{CO}_2$  y al vapor de agua en el aire también aparecen en las mismas regiones espectrales que las frecuencias de absorción del Si-H

y N-H, la evacuación completa del espectrómetro es esencial para obtener resultados correctos.

En la figura 3.7 el ajuste polinómico de la figura 3.6 se resta de la curva de absorción. De forma general, la deconvolución de la curva de absorción del enlace Si-H en gaussianas, da la contribución de tres frecuencias distintas a 2148, 2200 y 2256  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad comparable y que se corresponden a los entornos  $\text{OSi}_2\text{-SiH}$ ,  $\text{O}_2\text{Si-SiH}$  y  $\text{O}_3\text{-SiH}$ , respectivamente [1, 12]. La capa con  $R=5$  (caso de la figura 3.7) presenta mayoritariamente el entorno  $\text{O}_3\text{-SiH}$  con una pequeña contribución del entorno  $\text{O}_2\text{Si-SiH}$ . Por lo tanto, la forma de la línea resultante puede ser ajustada por la curva de dos gaussianas (línea discontinua).

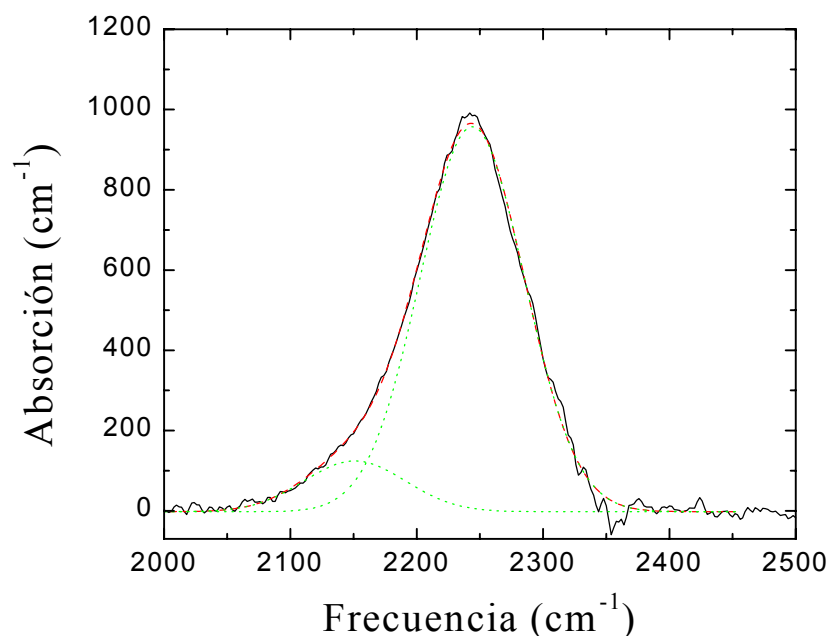


Figura 3.7: Ajuste de la curva de absorción (línea continua) con dos gaussianas apropiadas correspondientes a las bandas  $\text{O}_2\text{Si-SiH}$  y  $\text{O}_3\text{-SiH}$  (línea discontinua).

Por lo que se refiere al enlace N-H, se ha hecho el mismo procedimiento para la deconvolución de la curva de absorción en gaussianas, teniendo en cuenta que en el rango de frecuencias entre 3000 y 3800  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran tres bandas de absorción relacionadas al stretching de los enlaces N-H (alrededor de 3390  $\text{cm}^{-1}$ ), con el modo vibracional  $\text{NH}_2$  (alrededor de 3500  $\text{cm}^{-1}$ ), y con el OH stretching en los grupos Si-OH

(alrededor de  $3650\text{ cm}^{-1}$ ) [13]. La banda del enlace N-H, es fuertemente asimétrica y puede ser deconvolucionada en dos bandas, una debida al stretching del N-H y otra al modo stretching simétrico del  $\text{NH}_2$  [1].

En las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los valores de las densidades de  $n_{\text{Si-H}}$  y  $n_{\text{N-H}}$  estimados de las intensidades de absorción por diferentes valores de flujo total,  $F_t$ , y diferentes relaciones de flujo, R. En las mismas tablas, presentamos también una estimación aproximada del contenido de enlaces Si-H y N-H de acuerdo con el metodo descrito por Brodsky [8].

La evolución de las bandas asignadas a los enlaces del Si-H y del N-H con la relación de flujos  $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{SiH}_4]$  se muestra en las figuras 3.8 y 3.9. Para los picos Si-H situados en  $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ , el área de los picos de absorción va disminuyendo a medida que aumenta la relación de flujos, R, mientras que la concentración de los picos situados en  $\sim 3375\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al enlace N-H aumenta para relaciones de flujos, R, bajas y decae cuando R aumenta. El comportamiento de la concentración de las impurezas Si-H y N-H puede explicarse teniendo en cuenta la variación de la relación de flujos, R. Así para R bajas el material obtenido está enriquecido en silicio, y al aumentar la R esta concentración disminuye. Por lo que se refiere a la impureza N-H, en principio y para R baja  $\sim 2.2$  tenemos poco nitrógeno, eso implica pocas concentraciones de N-H, cuando R aumenta a un valor 5.5 tenemos mucho nitrógeno y hidrógeno incorporado en la reacción, eso implica una concentración más alta de N-H, cuando R aumenta,  $R \geq 5.5$ , tenemos menos hidrógeno incorporado en la reacción lo que implica una disminución en la concentración de los enlaces N-H.

| <b>R</b> | $n_{\text{Si-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | $n_{\text{N-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | át.% H<br>(en Si-H) |
|----------|---|--|---------------------|
| 2        | $3.8 \cdot 10^{22}$                           | $0.3 \cdot 10^{22}$                          | 55.0                |
| 5        | $0.9 \cdot 10^{22}$                           | $0.4 \cdot 10^{22}$                          | 21.7                |
| 9        | $0.2 \cdot 10^{22}$                           | $0.2 \cdot 10^{22}$                          | 6.5                 |
| 14       | $0.1 \cdot 10^{22}$                           | $0.1 \cdot 10^{22}$                          | 3.5                 |
| 29       | -   | -  | -                   |
| 59       | -   | -  | -                   |

Tabla 3.7: Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a  $F_t = 150$  sccm.

| <b>R</b> | $n_{\text{Si-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | $n_{\text{N-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | át.% H<br>(en Si-H) |
|----------|---|--|---------------------|
| 5        | $1.1 \cdot 10^{22}$                           | $0.2 \cdot 10^{22}$                          | 25.3                |
| 9        | $0.5 \cdot 10^{22}$                           | $0.4 \cdot 10^{22}$                          | 13.8                |
| 14       | $0.1 \cdot 10^{22}$                           | $0.4 \cdot 10^{22}$                          | 3.4                 |
| 29       | -   | $0.1 \cdot 10^{22}$                          | -                   |
| 59       | -   | -  | -                   |

Tabla 3.8: Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a  $F_t = 300$  sccm.

| <b>R</b> | $n_{\text{Si-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | $n_{\text{N-H}}$<br>(átoms/cm <sup>3</sup> ) | át.% H<br>(en Si-H) |
|----------|---|--|---------------------|
| 14       | $0.5 \cdot 10^{22}$                           | $0.5 \cdot 10^{22}$                          | 13.8                |
| 29       | $0.1 \cdot 10^{22}$                           | $0.2 \cdot 10^{22}$                          | 3.4                 |
| 59       | -   | $0.1 \cdot 10^{22}$                          | -                   |
| 100      | -   | -  | -                   |
| 150      | -   | -  | -                   |

Tabla 3.9: Valores estimados de densidad de los enlaces Si-H y N-H y contenido de hidrógeno en los enlaces Si-H a partir de las intensidades de absorción a  $F_t = 750$  sccm.



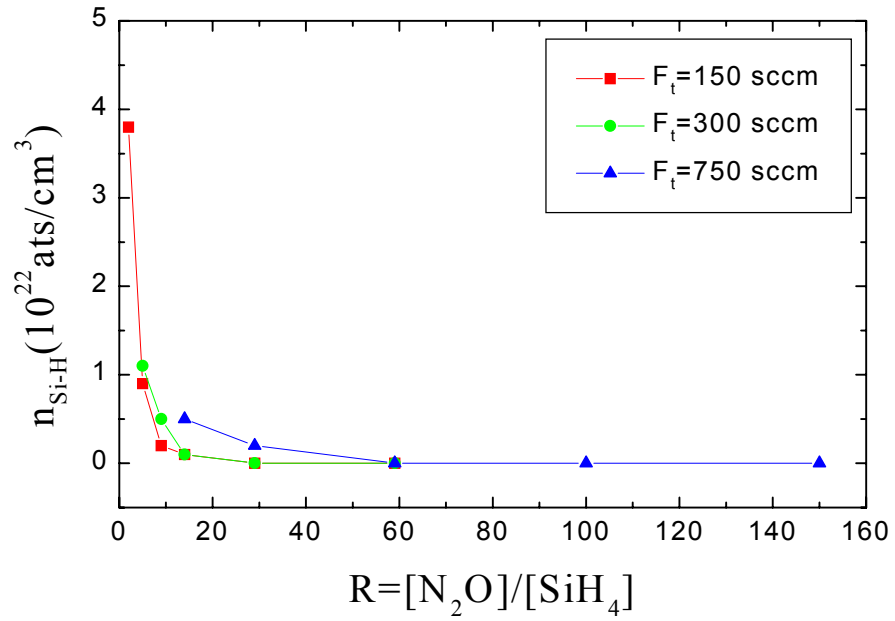


Figura 3.8: FTIR evolución de la banda asignada al enlace Si-H con la relación de flujos, R, para tres valores del flujo total 150, 300 y 750 sccm.

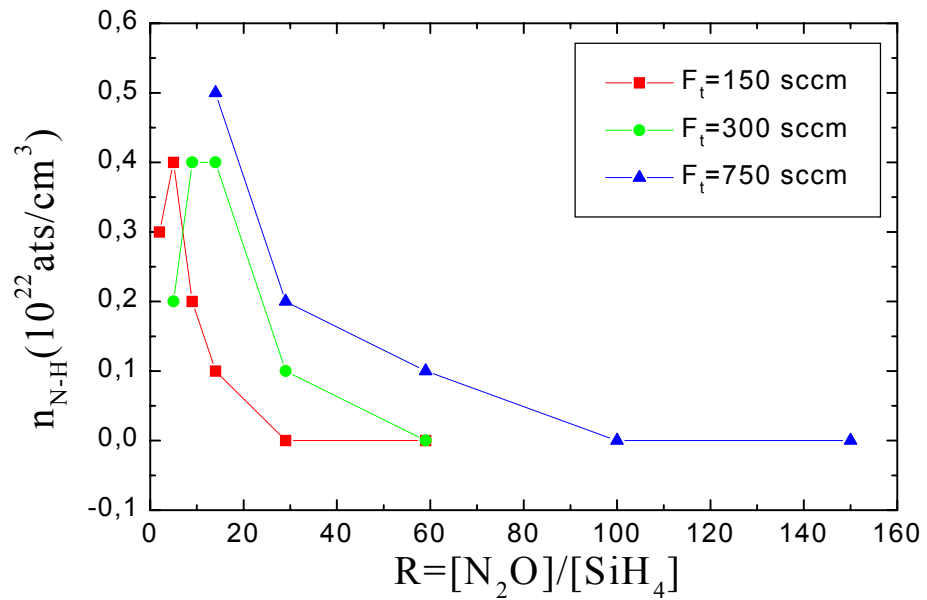


Figura 3.9: FTIR evolución de la banda asignada al enlace N-H con la relación de flujos, R, para tres valores del flujo total 150, 300 y 750 sccm.

### Variación del espesor de la capa

En las figuras 3.10 y 3.11 se ve, como cabría esperar, que la cantidad de impurezas está relacionada con el espesor de la capa depositada de manera que al aumentar el espesor aumenta la absorción de las bandas Si-H y N-H para  $R= 2.2$  y la banda de Si-OH para  $R= 55$ . Así, el depósito de una capa de espesor próximo a  $1 \mu m$  nos permitirá determinar con más precisión el contenido de impurezas existentes en la capa y, por tanto, el cálculo del area de las bandas de absorción correspondientes.

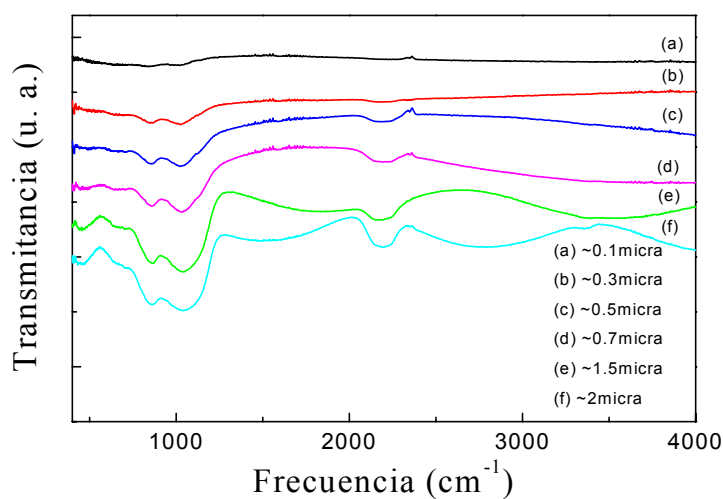


Figura 3.10: Variación del espesor de la capa depositada para  $R=2.2$  y  $F_t = 150$  sccm.

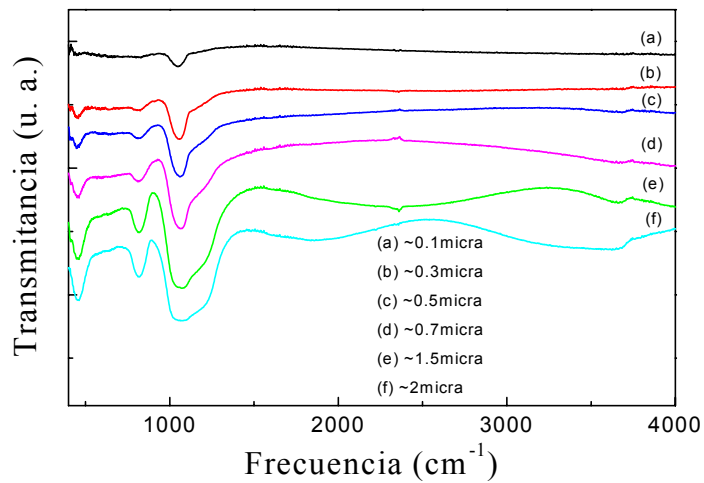


Figura 3.11: Variación del espesor de la capa depositada para  $R=55$  y  $F_t = 150$  sccm.

### Índice de refracción

Para el diseño y realización de los componentes ópticos integrados es necesario conocer, además del espesor, el índice de refracción de cada una de las capas que integran la estructura.

El índice de refracción es una propiedad intrínseca de cada material que se ve afectada, indirectamente, por los parámetros del proceso en cuanto estos afectan a la estequiometría o composición de la capa crecida y el contenido de impurezas.

En la figura 3.12 se presenta la variación que la relación de flujos,  $R$ , produce sobre el índice de refracción  $n$ , de la capa depositada.

El índice de refracción disminuye rápidamente desde un valor de 1.70 (1.96, 1.55) hasta 1.46 (1.47, 1.48), cuando  $R$  aumenta de 2 (5, 14) a 59 (59, 150), para valores de flujo total 150 (300, 750) sccm. Los valores elevados de  $n$  a bajos valores de  $R$  indican que la película presenta una deficiencia en oxígeno [14]. A partir de  $R = 59$  (59, 100) el índice de refracción se satura y adquiere un valor prácticamente constante  $n \simeq 1.46$  (1.47, 1.47). Este valor es ligeramente superior al valor del óxido térmico ( $n = 1.46$ ) y del óxido depositado por CVD, que oscila entre 1.44 y 1.46 [15, 16], pero es similar a los valores obtenidos en condiciones parecidas por otros autores [17].

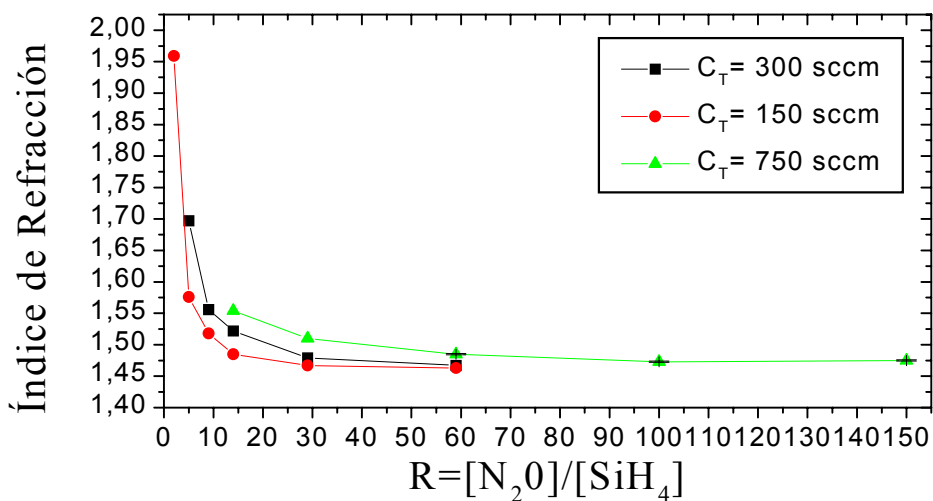


Figura 3.12: Variación del índice de refracción con la relación de flujos, R.

El comportamiento del índice de refracción con la relación de flujos puede explicarse teniendo en cuenta el contenido de oxígeno de la capa depositada, mediante un mecanismo de reacción similar al utilizado para explicar el comportamiento de la velocidad de depósito y los espectros de FTIR. Así, a medida que aumenta la relación de flujos se incrementa la presión parcial de N<sub>2</sub>O en la fase gaseosa, dando lugar a un incremento del oxígeno activo y, por tanto, a una capa con una estequiometría similar a la del óxido de silicio. La disminución de la relación de flujos R lleva aparejada un aumento de las especies generadas en la descomposición del silano en la fase gaseosa (Ecuación: 2.13), produciéndose la incorporación de estas especies en la capa en crecimiento, lo que produce capas con un contenido en oxígeno inferior al del óxido de silicio estequiométrico. Capas con índices de refracción próximos a 1.46 se obtienen para relaciones de flujos superiores a 20.7, esto ocurre en la zona donde existe una concentración de especies activas próxima a la saturación (régimen difusional). A relaciones inferiores, régimen de control superficial, el índice de refracción toma valores intermedios entre los del óxido estequiométrico (1.46) y del silicio (3.42), aumentando a medida que la capa posee una proporción de silicio en su composición.

En todos los depósitos posteriores, se han tomado valores bajos del caudal total  $\sim 150$  sccm para poder tener un intervalo amplio de valores de R=2.2 hasta R=55,

y por tanto, un índice de refracción entre 1.96 y 1.46, necesario para la realización de las estructuras ARROW. Se han estudiado los depósitos correspondientes a valores de R bajos para el estudio de las impurezas Si-H y N-H incorporadas en la red de  $a\text{-SiO}_x$ , y los valores de R altos para el estudio de los enlaces Si-OH además del agua. En este contexto, se estudia la influencia de la temperatura de depósito, la potencia y la presión sobre estos enlaces.

### 3.2.2 Caracterización de las capas depositadas a flujo total constante, en función de la temperatura

En este apartado se ha estudiado la influencia que la temperatura del depósito produce sobre la incorporación del hidrógeno en las capas del subóxido de silicio depositadas por el método PECVD. El contenido de hidrógeno enlazado se ha evaluado cualitativamente a través de los espectros FTIR. En este sentido, hemos seleccionado 8 muestras depositadas por PECVD. Las condiciones experimentales del depósito vienen dadas por las tablas 3.10 y 3.11 correspondientes a relaciones de flujos de 2.2 y 55, respectivamente. Se ha variado la temperatura del depósito para dos valores de R. La presión en la cámara, la densidad de potencia de radiofrecuencia y el flujo del protoxido  $\text{N}_2\text{O}$  se mantienen fijos durante el proceso de depósito a los valores 200 mTorr, 30 watt de potencia directa y 110 sccm, respectivamente.

| R   | $\text{SiH}_4$<br>(sccm) | $\text{N}_2\text{O}$<br>(sccm) | $T_d$<br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(W) |
|-----|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------|-----------------|
| 2.2 | 50                       | 110                            | 200           | 200                | 30              |
| 2.2 | 50                       | 110                            | 250           | 200                | 30              |
| 2.2 | 50                       | 110                            | 300           | 200                | 30              |
| 2.2 | 50                       | 110                            | 350           | 200                | 30              |

Tabla 3.10: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un sustrato de silicio a cuatro temperaturas diferentes, R=2.2.

| R  | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(W) |
|----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| 55 | 2                          | 110                        | 200                    | 200                | 30              |
| 55 | 2                          | 110                        | 250                    | 200                | 30              |
| 55 | 2                          | 110                        | 300                    | 200                | 30              |
| 55 | 2                          | 110                        | 350                    | 200                | 30              |

Tabla 3.11: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un substrato de silicio a cuatro temperaturas diferentes, R=55.

### Velocidad de crecimiento

En la figura 3.13 representamos la variación de la velocidad de depósito con la temperatura del depósito para dos valores de R de 2.2 y 55.

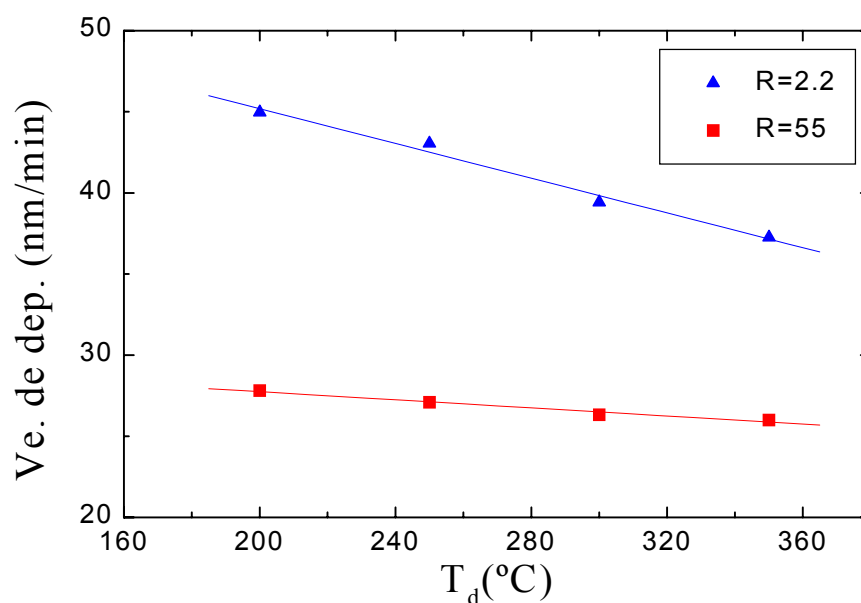


Figura 3.13: Variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura de depósito.

Para R=2.2 se observa una ligera disminución de la velocidad cuando aumenta la temperatura del depósito en un rango de 1.8 nm/min. Este comportamiento ha sido observado también por otros autores [18]. Por contra, para R= 55 la velocidad permanece constante, alrededor de  $\sim 26.8$  nm/min, para un rango de temperaturas

entre 200 y 350 °C.

Este diferente comportamiento se puede explicar si tenemos en cuenta que la temperatura afecta a la velocidad de depósito, tanto a nivel de la reacción superficial como a los procesos de absorción-desorción de las especies reactivas debido a las bajas temperaturas involucradas en los procesos PECVD. La activación térmica de estos procesos no produce variaciones apreciables en la cinética de reacción, dentro del rango de temperaturas analizado. Únicamente, a bajos valores de R, donde la velocidad viene limitada por la concentración de las especies absorbidas en la superficie, un aumento de la temperatura del depósito produce un incremento de la velocidad de desorción y por tanto una reducción del tiempo de vida de dichas especies en la superficie [19], disminuyendo ligeramente la velocidad del depósito de acuerdo con la figura 3.13.

### Contenido en impurezas

A fin de ver la influencia que tiene la temperatura del depósito sobre las impurezas relacionadas a los enlaces Si-H, N-H, Si-OH y H<sub>2</sub>O, incorporadas en las capas depositadas por PECVD, hemos comparado los espectros de IR, obtenidos a las cuatro temperaturas, para dos valores extremos de R.

La figura 3.14 muestra los espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas para cuatro temperaturas diferentes y una relación de flujos R= 110.

Los amplios picos observados en el rango 3300-3700 cm<sup>-1</sup> se han relacionado con los silanoles (Si-OH) y el agua [15]. Se observa que la banda de impureza relacionada al Si-OH, además del agua, en el rango 3300-3700 cm<sup>-1</sup> tiene su mayor intensidad y anchura para películas depositadas a 200 °C, y disminuye al aumentar la temperatura del depósito. Recientemente, Theil et al. [20, 21] han propuesto tres posibles entornos locales en los cuales los grupos del silanol en SiO<sub>2</sub> pueden coexistir en forma de: (a) grupos de Si-OH primeros vecinos. (b) unidades de Si-OH que se acoplan parcialmente con otras unidades Si-OH próximas. (c) unidades de Si-OH que están totalmente apantalladas de otras unidades Si-OH por la estructura de la red SiO<sub>2</sub>. Estos tres

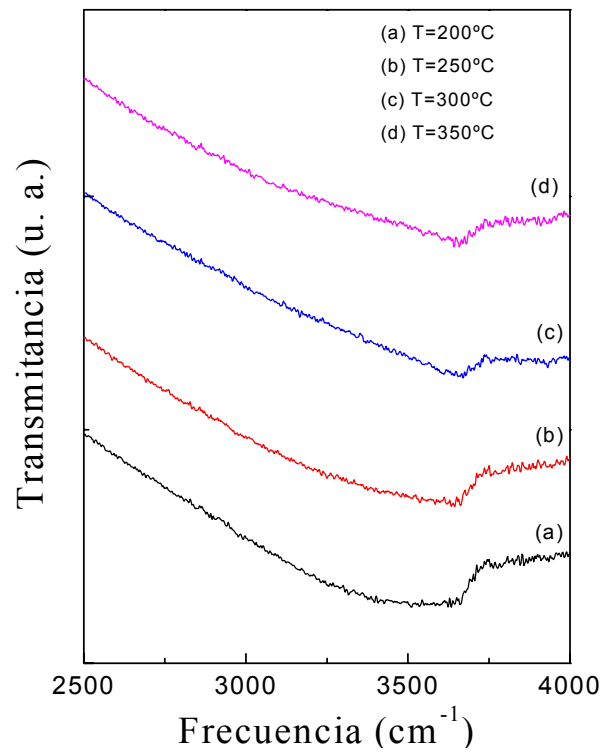


Figura 3.14: Espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas a cuatro temperaturas diferentes,  $R=110$ .



casos de interacción Si-OH/Si-OH dan lugar a una amplia banda de absorbanza que se extiende desde 3300 hasta 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Los grupos Si-OH primeros vecinos contribuyen a la región de más baja frecuencia, y los grupos Si-OH aislados contribuyen a la región de alta frecuencia de la banda.

En la figura 3.15 se observan los espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas para cuatro temperaturas diferentes y una relación de flujo  $R=2.2$ .

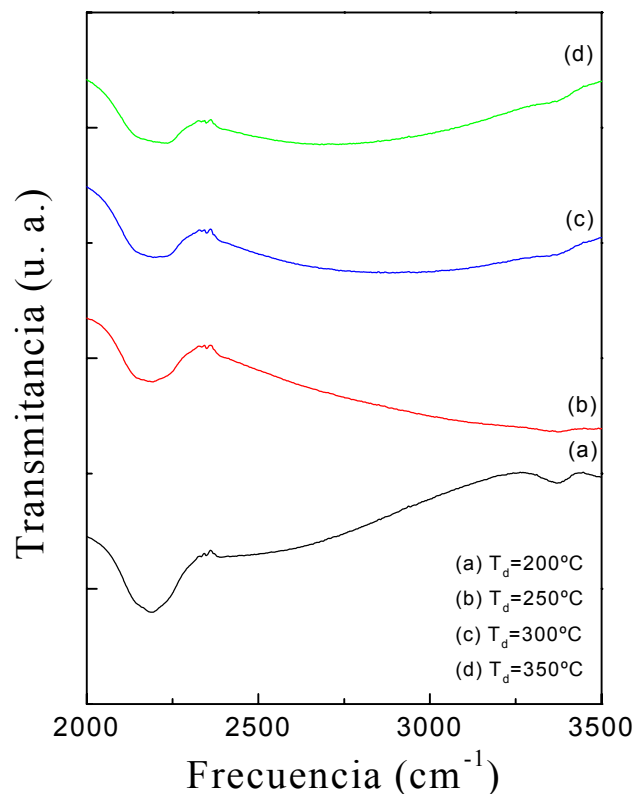


Figura 3.15: Espectros de transmitancia por FTIR de las películas del subóxido de silicio depositadas a cuatro temperaturas diferentes,  $R=2.2$ .

Los anchos picos observados alrededor de 2230 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces Si-H y N-H de stretching, respectivamente. El pico observado alrededor de 2340  $\text{cm}^{-1}$  es debido al residual  $\text{CO}_2$  en la célula de medida de FTIR. En esta figura se observa claramente que la concentración de enlaces Si-H y N-H es mayor para las muestras con valores de  $R$  pequeños. la capa con  $R = 2.2$  muestra una estructura muy

ancha que abarca desde 2000 a 2300  $\text{cm}^{-1}$ . La frecuencia de la vibración stretching del enlace Si-H, es distinta dependiendo del entorno atómico al que está unido el enlace. Ello implica que en el espectro de absorción, la señal resultante sea ancha y las frecuencias de la vibración stretching del enlace Si-H a 2148, 2200 y 2256  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad comparable corresponden a los entornos  $\text{OSi}_2\text{-SiH}$ ,  $\text{O}_2\text{Si-SiH}$  y  $\text{O}_3\text{-SiH}$ , respectivamente. Se observa que las bandas de impureza relacionadas de Si-H y N-H tienen la intensidad más alta para las películas depositadas a 200  $^\circ\text{C}$ , y disminuye con el aumento de la temperatura del depósito.

Los resultados obtenidos a partir de los análisis por FTIR han mostrado que cuanto más alta es la temperatura del depósito, tanto más baja es la concentración de los enlaces Si-H, N-H, Si-OH y  $\text{H}_2\text{O}$ , en las muestras del subóxido de silicio depositadas por PECVD. Se ha demostrado también que para valores de  $T_d \geq 300^\circ\text{C}$ , los grupos Si-OH primeros vecinos que contribuyen a la región de frecuencia más baja o bien el  $\text{H}_2\text{O}$ , desaparecen totalmente de las muestras depositadas por PECVD.

### Índice de refracción

La figura 3.16 refleja la variación del índice de refracción con la temperatura del depósito para dos valores extremos de R: 2.2 y 55.

Se observa que para  $R= 2.2$  los valores del índice de refracción varían entre 1.73 y 1.89, aumentando ligeramente con la temperatura del depósito. En este caso nos encontramos bajo un control de la reacción superficial, de forma que el aumento de temperatura favorece la densificación de las capas, por eliminación de las impurezas más volátiles, y con ello un aumento del índice de refracción, de acuerdo con la relación Lorentz-Lorentz [22]. Esto acarrea una disminución simultánea de la velocidad de crecimiento, como de hecho tiene lugar (figura 3.13).

Para  $R= 55$ , el índice de refracción es casi independiente de ambas variables, dentro del rango analizado, y tiene un valor de  $\sim 1.46$  que es próximo al valor del óxido estequiométrico. A altas relaciones de flujo R, donde la proporción de  $\text{N}_2\text{O}$  es suficientemente elevada y predomina el control difusional, el efecto que puedan ejercer la temperatura, sobre las reacciones de absorción-desorción, o la potencia, en la gen-

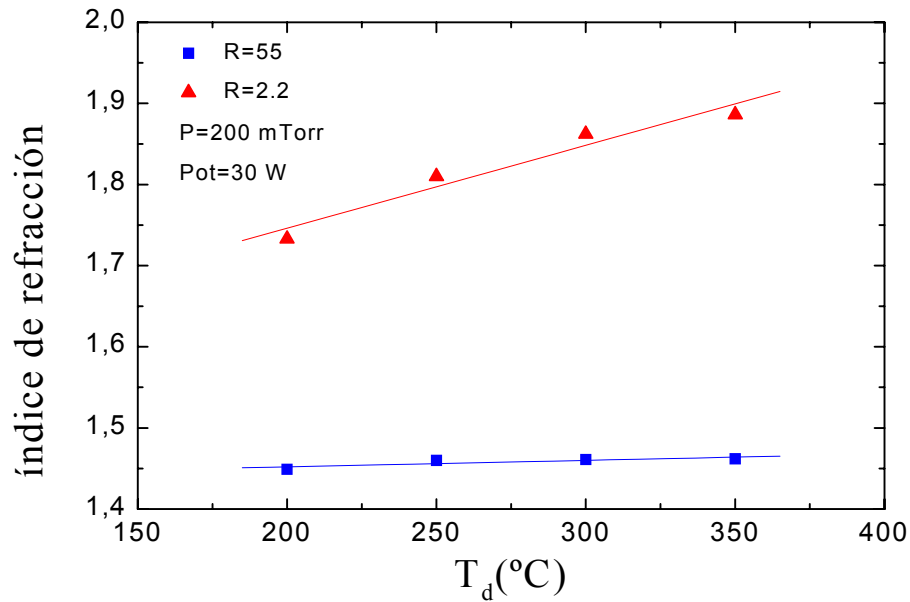


Figura 3.16: Variación del índice de refracción con la temperatura de depósito.

eración de más especies activas, cuando nos encontramos en una zona de saturación, es despreciable.

Nótese que al aumentar la temperatura del depósito, se amplía el intervalo del índice de refracción  $\Delta n$  para un determinado rango de valores de  $R$ , lo que amplía el margen de utilización de capas en dispositivos optoelectrónicos.

## Densidad

Para el diseño y realización de los componentes ópticos integrados es necesario conocer, además del espesor y el índice de refracción, la densidad de la capa, ya que afecta a la dispersión que puede sufrir la luz en su camino, y la tensión mecánica desarrollada por la capa, debido a que los espesores finales de los componentes pueden alcanzar las decenas de micrómetros.

La densidad es una propiedad del material que indica el grado de porosidad de la capa depositada. Por tanto, es una propiedad que, al igual que el índice de refracción, se ve afectada por el tipo de material depositado pero no por los regímenes cinéticos

involucrados en su obtención.

En la figura 3.17 se representa la variación de la densidad con la temperatura del depósito para dos valores de R.

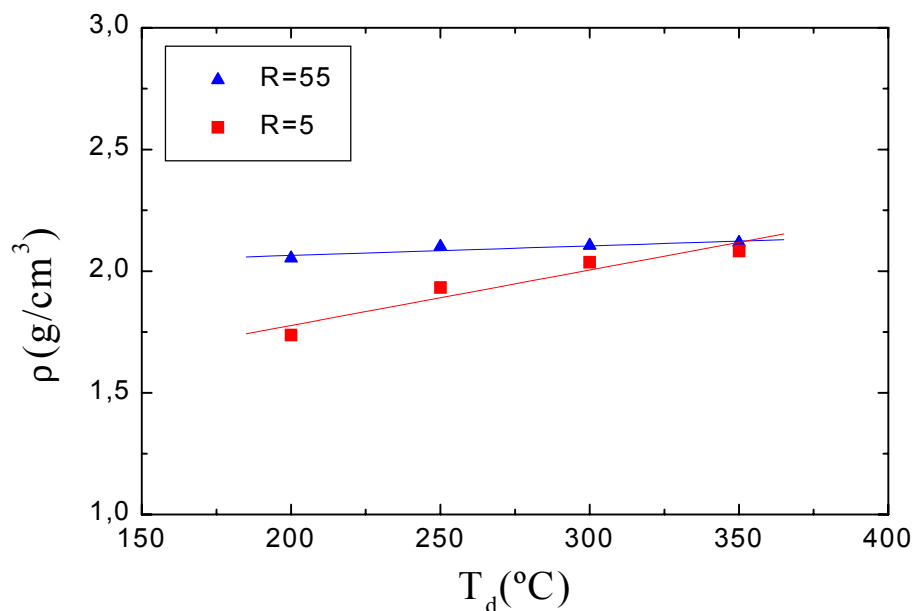


Figura 3.17: Variación de la densidad en función de la temperatura de depósito.

Para  $R=55$  la densidad es casi independiente de la temperatura y tiene un valor de  $\sim 2.10 \text{ g/cm}^3$  que concuerda con el valor encontrado en la bibliografía para relaciones de flujo altas [6]. Para  $R=2.2$  la densidad aumenta ligeramente con la temperatura, efecto que se había observado ya al relacionar el índice de refracción con la temperatura (figura 3.16), y que demuestra que para una misma relación; esto es, para un material con una misma estequiometría, la ecuación de Lorentz-Lorentz se cumple.

Así podemos concluir que el aumento de la temperatura favorece la densificación de las capas depositadas para relaciones de flujo bajas, ya que se eliminan las impurezas más volátiles, y con ello se produce una disminución de la porosidad en las capas depositadas lo que conduce a la obtención de un material de mejor calidad. Mientras que para relaciones de flujo altas, donde la proporción de  $\text{N}_2\text{O}$  es suficien-

temente elevadas y predomina el control difusional, el efecto que puede ejercer la temperatura sobre la densificación de la capa es despreciable, lo que muestra también que un aumento de la temperatura da lugar a un incremento proporcional de las especies reactivas involucradas en la formación de la capa, sin producirse cambios de composición de las mismas.

### Tensiones mecánicas

La tensión total de las capas a cualquier temperatura es la suma de dos componentes: la tensión intrínseca ( $\sigma_{int}$ ) y la tensión térmica ( $\sigma_{th}$ ):

$$\sigma_{ox} = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (3.4)$$

La tensión intrínseca ( $\sigma_{int}$ ) representa la tensión interna que proviene de la estructura cristalina de la capa. Esta tensión depende de las condiciones del proceso de deposición (temperatura de deposición, presión, velocidad de deposición, método de preparación del depósito, espesor, tipo de sustrato, impurezas, etc.).

La tensión intrínseca de un material se relaciona directamente con su estructura y con el tipo de elementos que lo integran. Cualquier modificación que sufra la estructura básica del material dará lugar a un incremento de la tensión intrínseca del mismo. Efectos o procesos que pueden conducir a ello son [23]: la incorporación de impurezas, el número y tipo de defectos estructurales, la diferencia en el espaciado de red entre sustrato y capa, la variación del espaciado interatómico, los procesos de recristalización y las transformaciones de fase. Asimismo, la magnitud con que estos efectos o procesos alteran la tensión intrínseca de un material va a depender de la elasticidad de la estructura, que a su vez viene gobernada por la coordinación del elemento compuesto que la integra [24]. Materiales con número de coordinación altos poseen tensiones intrínsecas más elevadas; por ejemplo el silicio y el telurio, obtenidos ambos por deposición a vacío, presentan coordinación tetraédrica y bivalente, respectivamente, siendo sus tensiones intrínsecas del orden de 30.0 Pa y 6.0 Pa [25]. Ahora bien, cuando a un material como el silicio se le adicionan elementos de número de coordinación menor, por ejemplo bivalentes como el oxígeno, la tensión intrínseca disminuye debido a una mayor flexibilidad de la estructura; por ejemplo el

valor de la tensión intrínseca del monóxido de silicio (SiO) obtenido por deposición a vacío es de 1.0 Pa [25], esto es 30 veces menor que el del silicio.

La tensión térmica ( $\sigma_{th}$ ) resulta de la diferencia entre los coeficientes térmicos de expansión del depósito y del sustrato, durante el enfriamiento de la muestra desde la temperatura de deposición hasta la temperatura ambiente. La tensión térmica viene dada por la fórmula siguiente [26]:

$$\sigma_{th} = \int_{T_d}^T \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_{Si} - \alpha_f) dT \quad (3.5)$$

donde,  $\alpha_{Si}$  y  $\alpha_f$  son los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del depósito, respectivamente.  $E_f$  es el módulo de Young y  $\nu_f$  es el coeficiente de Poisson del depósito.  $T_d$  es la temperatura de depósito y  $T$  es la temperatura ambiente.

Si consideramos que  $\left(\frac{E_f}{1 - \nu_f}\right)$ ,  $\alpha_{Si}$  y  $\alpha_f$  son constantes en el rango de temperaturas utilizado [27] (ver Apéndice 2), la ecuación 3.5 puede escribirse como:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_{Si} - \alpha_f) (T - T_d) \quad (3.6)$$

En los resultados que se expondrán a continuación todas las medidas de las tensiones se han realizado a temperatura ambiente ( $T = 25^\circ C$ ), y, por tanto, en todas ellas la componente térmica posee un cierto valor.

La figura 3.18 muestra la variación de la tensión mecánica del óxido depositado en función de las cuatro temperaturas del depósito, para dos valores de R: 2.2 y 55.

Para dar una explicación sobre la variación de la tensión total en función de la temperatura de depósito, se ha calculado la tensión intrínseca en función de los datos experimentales. Los valores de la constante de rigidez elástica del Si y SiO<sub>2</sub> son [27]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{E}{1 - \nu}\right)_{Si} &= 175 \text{ GPa} \\ \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f}\right)_{SiO_2} &= 85 \text{ GPa} \end{aligned}$$

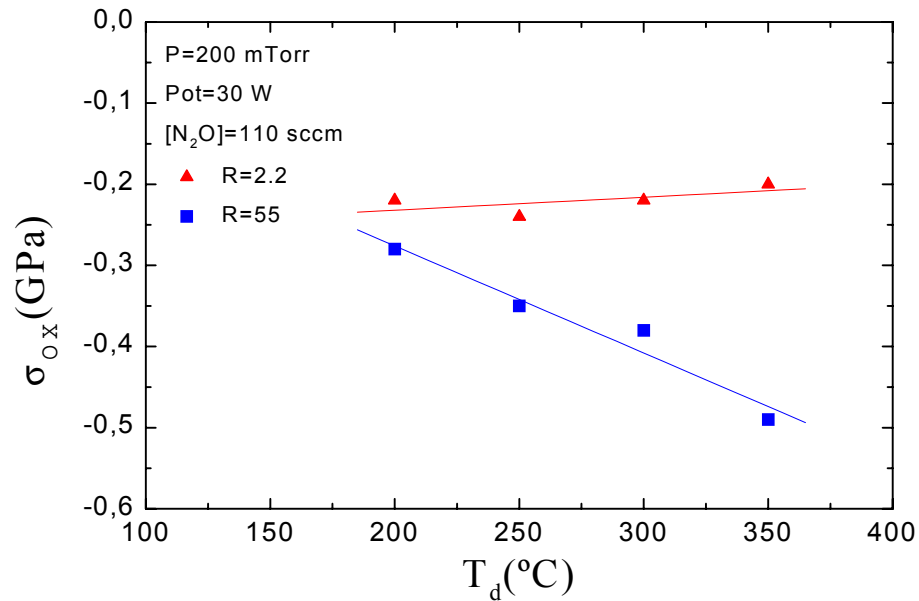


Figura 3.18: Variación de la tensión mecánica en función de la temperatura de depósito.

Haciendo una estimación lineal de la variación de la rigidez elástica con la composición, para  $SiO_x$  tenemos:

$$\left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right) = 175 - 45 x \text{ GPa}$$

Teniendo en cuenta que el valor del coeficiente de expansión térmica del Si y  $SiO_2$  es [Referencia]:

$$\alpha_{Si} = 3.6 \cdot 10^{-6} /^{\circ}C$$

$$\alpha_{SiO_2} = 0.6 \cdot 10^{-6} /^{\circ}C$$

i, procediendo de mano a una estimación lineal de su variación con la composición, para  $SiO_x$  tendremos:

$$\alpha_{SiO_x} \simeq (3.6 - 1.5 x) \cdot 10^{-6} /^{\circ}C$$

En este contexto, la tensión térmica del  $SiO_x$  vendrá dada por:

$$\sigma_{th}(\text{SiO}_x) \simeq (175 - 45 x) (1.5 \times 10^{-6}) (25 - T_d)$$

a) Para  $R=2.2$ , el contenido en oxígeno es igual a 1.4 de manera que la componente térmica de la tensión puede escribirse como sigue:

$$\sigma_{th}(\text{SiO}_{1.4}) \simeq 2.4 \cdot 10^{-4} (25 - T_d) \text{ GPa}$$

Así que para  $T_d = 200^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{th}(\text{SiO}_{1.4}) \simeq -0,04 \text{ GPa}$ , y, para  $T_d = 350^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{th}(\text{SiO}_{1.4}) \simeq -0,08 \text{ GPa}$

En este caso el aumentar la temperatura de depósito de  $200^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , aumentara el valor de la componente térmica de la tensión un:  $\frac{\Delta\sigma_{th}(\text{SiO}_{1.4})}{\sigma_{th}(\text{SiO}_{1.4})} = 75\%$ .

Por otra parte, para  $R=2.2$  los datos experimentales dan un valor total de la tensión mecánica prácticamente constante, igual a  $-0.21 \text{ GPa}$ .

Así que, conociendo el valor de la tensión mecánica y de su componente térmica para  $R=2.2$ , se puede obtener la componente intrínseca en función de la temperatura de depósito de la forma siguiente:

$$\sigma_i^{2.2} = \sigma_{total}^{2.2} - \sigma_{th}^{2.2} = -0.21 + 2.4 \cdot 10^{-4} (T_d - 25)$$

Y su valor para los dos valores extremos de la temperatura de depósito será:

$$\sigma_i^{2.2}(200^\circ\text{C}) = -0.17$$

$$\sigma_i^{2.2}(350^\circ\text{C}) = -0.13$$

Deducimos pues que al aumentar la temperatura de depósito de  $200^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , disminuye el valor de la componente intrínseca de la tensión total un:  $\frac{\Delta\sigma_i(\text{SiO}_{1.4})}{\sigma_i(\text{SiO}_{1.4})} \simeq 19\%$ .



Comparando las dos componentes de la tensión total para  $R=2.2$  ( $\sigma_i^{2.2}, \sigma_{th}^{2.2}$ ), obtendremos:

$$\begin{aligned}\sigma_i^{2.2}(200^\circ C) &\simeq 4.2 \sigma_{th}^{2.2}(200^\circ C) \\ \sigma_i^{2.2}(350^\circ C) &\simeq 2.1 \sigma_{th}^{2.2}(350^\circ C)\end{aligned}$$

Como conclusión, y para  $R=2.2$ , se observa que la tensión total es prácticamente constante cuando aumenta la temperatura de 200 a 350 °C. Este comportamiento podría explicarse por un balance de lo que sucede a la tensión intrínseca y la tensión térmica. Así, al aumentar la temperatura, se produce un aumento de la componente térmica del 75% pero, al mismo tiempo, disminuye el contenido en impurezas de las capas lo que produce una disminución de la componente intrínseca de la tensión del 19% que compensa el aumento de tensión térmica.

b) Para  $R=55$ , el contenido en oxígeno es  $\simeq 2$  y la componente térmica de la tensión puede escribirse como sigue:

$$\sigma_{th}(\text{SiO}_{\simeq 2}) \simeq 0.25 \cdot 10^{-3} (25 - T_d) \text{ GPa}$$

Así que para  $T_d = 200^\circ C$ ,  $\sigma_{th}(\text{SiO}_{\simeq 2}) \simeq -0,04 \text{ GPa}$ , y, para  $T_d = 350^\circ C$ ,  $\sigma_{th}(\text{SiO}_{\simeq 2}) \simeq -0,08 \text{ GPa}$ .

En este caso el aumentar la temperatura de depósito de 200 °C a 350 °C, aumentara el valor de la componente térmica de la tensión del:  $\frac{\Delta \sigma_{th}(\text{SiO}_{\simeq 2})}{\sigma_{th}(\text{SiO}_{\simeq 2})} = 75\%$ .

Por otra parte y para  $R=55$ , los datos experimentales dan un aumento del valor total de la tensión mecánica, que varia entre  $-0.27 \text{ GPa}$  para  $T_d = 200^\circ C$  y  $-0.47 \text{ GPa}$  para  $T_d = 350^\circ C$ .

Conociendo el valor de la tensión mecánica y de su componente térmica para  $R=55$ , se puede escribir la componente intrínseca en función de la temperatura de depósito de la forma siguiente:

$$\sigma_i^{55} = \sigma_{total}^{55} - \sigma_{th}^{55} \simeq 1 \cdot 10^{-3} (25-T_d)$$

Y su valor para los dos valores extremos de la temperatura de depósito será:

$$\sigma_i^{55}(200^\circ C) = -0.18$$

$$\sigma_i^{55}(350^\circ C) = -0.33$$

Así, que al aumentar la temperatura de depósito de 200 °C a 350 °C, no sólo aumenta la tensión térmica sino que también aumenta la componente intrínseca de la tensión, un:  $\frac{\Delta\sigma_i(\text{SiO}_{\sim 2})}{\sigma_i(\text{SiO}_{\sim 2})} \simeq 75\%$ .

Y comparando las dos componentes de la tensión total para R=55 ( $\sigma_i^{55}, \sigma_{th}^{55}$ ), obtendremos:

$$\sigma_i^{55}(200^\circ C) \simeq 4 \sigma_{th}^{55}(200^\circ C)$$

$$\sigma_i^{55}(350^\circ C) \simeq 4 \sigma_{th}^{55}(350^\circ C)$$

Así que para R= 55, la tensión aumenta a medida que aumenta la temperatura de 200 °C a 350 °C. Un comportamiento similar ha sido observado en la literatura [28], para una relación de flujo de 20 y un rango de temperaturas entre 200 y 600 °C. Esto parece ser debido al aumento de la componente térmica a 75% y la intrínseca a 75%, lo que implicaría un aumento en la tensión mecánica.

### 3.2.3 Caracterización de las capas depositadas en función de la potencia

Los estudios presentados en este apartado y el que viene después se hicieron al final de todo el trabajo presentado en esta tesis. El objetivo es estudiar si los valores de la potencia (30 W) y la presión (200 mTorr) con que viene el equipo PECVD son realmente los óptimos en nuestro caso. El objetivo de este estudio es pues determinar la influencia de la potencia y la presión sobre las impurezas incorporadas como el hidrógeno y el nitrógeno en la red de a-SiO<sub>x</sub> que tienen lugar durante el depósito de las películas del óxido de silicio por la técnica PECVD.

Las condiciones experimentales del depósito vienen dadas por la tabla 3.12.

| R  | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(W) |
|----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 200                | 10              |
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 200                | 30              |
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 200                | 50              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 200                | 10              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 200                | 30              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 200                | 50              |

Tabla 3.12: Condiciones de depósito de subóxidos de silicio sobre un substrato de silicio para tres valores diferentes de potencia, a dos relaciones de flujos, R=5 y R=59.

### Velocidad de crecimiento

La figura 3.19 refleja la variación de la velocidad del depósito de las capas depositadas con la potencia. Se observa que la velocidad de depósito aumenta con la potencia. Un comportamiento análogo ha sido descrito por otros autores [29], para potencias de descarga entre 100 y 400 W. En esa figura se puede observar que para R= 5, caso en que el control del proceso de crecimiento es superficial, la velocidad aumenta muy ligeramente con la potencia, a causa de que en estas condiciones el N<sub>2</sub>O en la fase gaseosa se encuentra disociado en su mayor parte debido a su baja proporción y un incremento de la potencia no da lugar a un aumento importante de la concentración de especies activas.

El efecto de la potencia es mucho más marcado para elevados valores de R. Así, para R= 59, la velocidad crece rápidamente con la potencia. Dada la alta proporción de N<sub>2</sub>O en la fase gaseosa, un aumento de la potencia produce un mayor porcentaje de descomposición (ecuaciones 2.8 y 2.12), incrementando la concentración de las especies activas en la fase gaseosa y favoreciendo el transporte de las mismas hacia la superficie de reacción, debido a una mayor diferencia de concentraciones entre la fase gaseosa y la superficie de reacción, lo que determina una mayor velocidad de depósito.

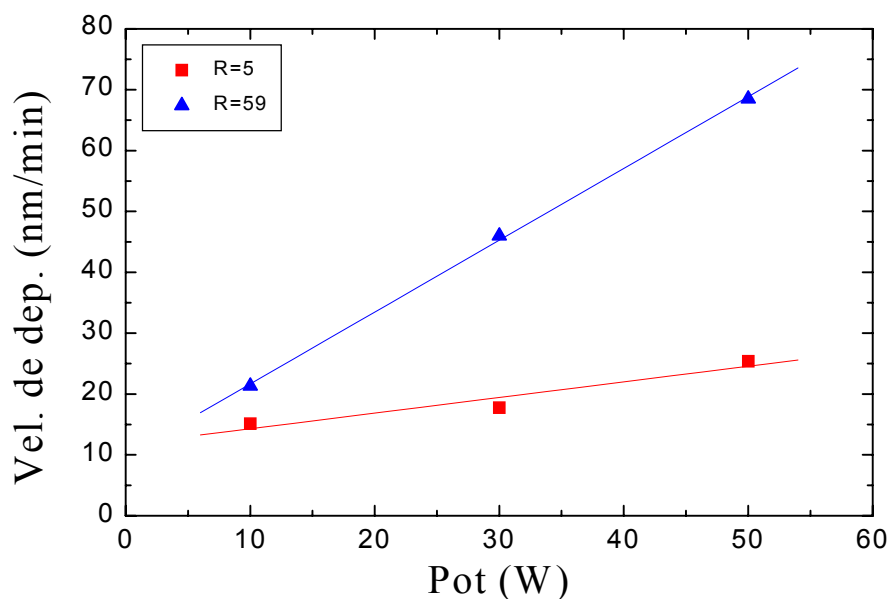


Figura 3.19: Variación de la velocidad de depósito con la potencia.

### Índice de refracción

La figura 3.20 refleja la variación del índice de refracción con la potencia para dos valores de R: 5 y 59.

Observamos que para  $R=59$ , el índice de refracción es casi independiente de la potencia, dentro del rango analizado, y tiene un valor de  $\sim 1.47$  que es próximo al valor del óxido estequiométrico. Esto se explica puesto que a altas relaciones de flujo, donde la proporción de  $N_2O$  es suficientemente elevada y predomina el control difusional, el efecto que puede ejercer la temperatura del depósito, sobre las reacciones de absorción-desorción, o la potencia, en la generación de más especies activas, cuando nos encontramos en una zona de saturación, es despreciable.

Para  $R=5$ , el índice de refracción disminuye ligeramente con el aumento de la potencia. La generación de más especies reactivas, que produce un aumento de la potencia, se traduce en una mayor estequiometría de la capa en crecimiento, o sea un menor índice de refracción.

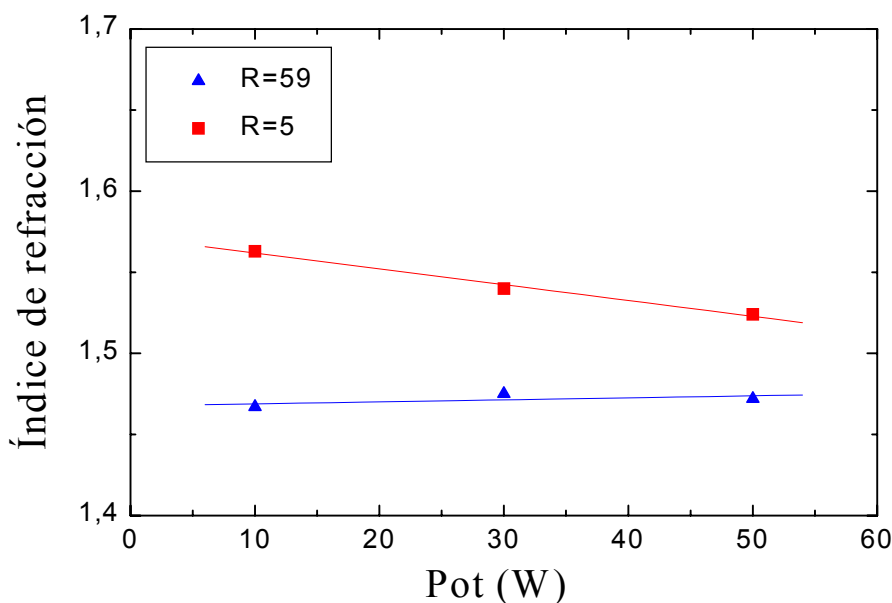


Figura 3.20: Variación del índice de refracción con la potencia.

### Contenido en impurezas

Por lo que se refiere al contenido de impurezas, en los espectros de FTIR mostrados en la figura 3.21, se observa que para  $R=5.5$  la incorporación del Si-H “stretching” y el Si-H “bending” (bandas centradas en  $\sim 2270$  y  $\sim 880$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) disminuye monótonamente cuando la potencia aumenta, mientras que la banda relacionada con la impureza N-H (centrada en  $\sim 3390$   $\text{cm}^{-1}$ ) no se ve afectada por el cambio de la potencia. Existe una diferencia en la posición del pico Si-O “stretching” que se desplaza de  $1035$  a  $1042$   $\text{cm}^{-1}$ , para relaciones de flujos bajas, cuando la potencia aumenta; esto indica que el orden estructural, en la red Si-O deformada, aumenta con el aumento de la potencia.

Para  $R=59$ , se observa en la figura 3.22 que la intensidad de la banda relacionada con la impureza Si-OH en el intervalo  $3300-3700$   $\text{cm}^{-1}$  crece para valores de potencia bajos, y disminuye cuando la potencia aumenta. Esto demuestra que los grupos Si-OH primeros vecinos o bien el agua desaparecen aumentando la potencia.

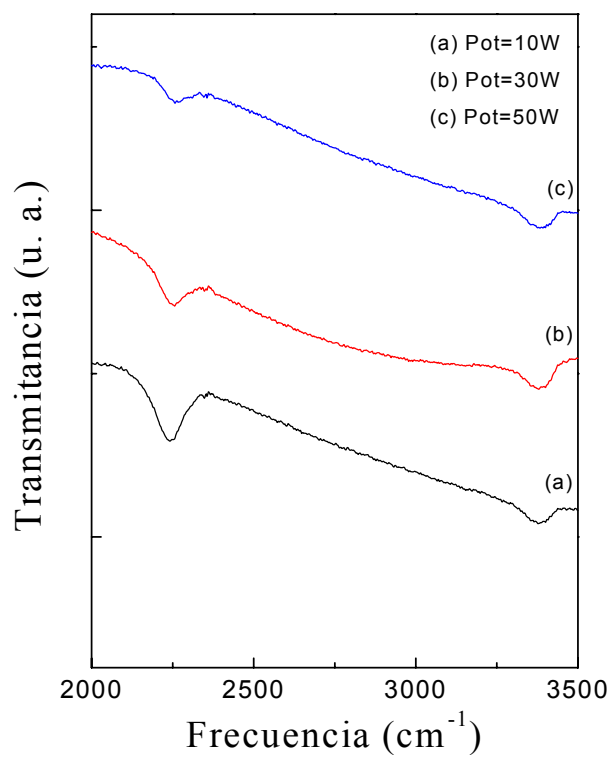


Figura 3.21: Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la potencia ( $T=300^\circ\text{C}$ ,  $P=200\text{mTorr}$  y  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=5$ ).

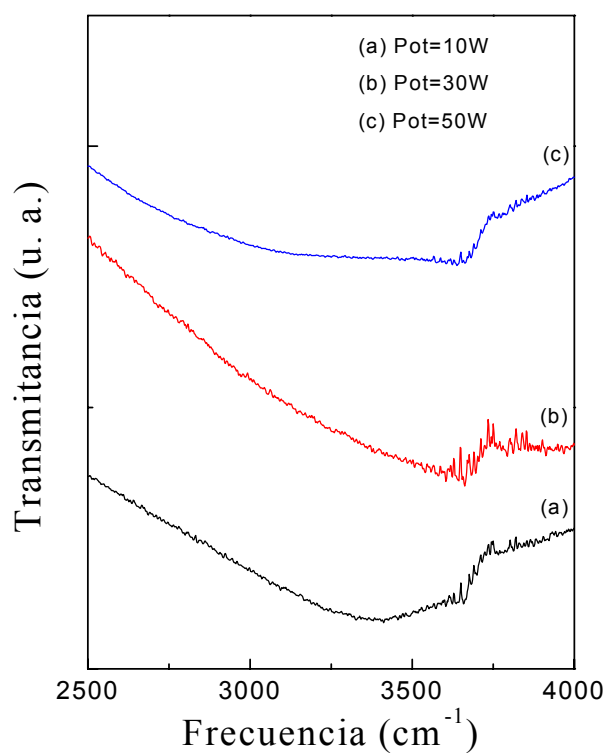


Figura 3.22: Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la potencia ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=200\text{mTorr}$  y  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=59$ ).

## Densidad

En la figura 3.23 se presenta la variación de la densidad con la potencia. La densidad tiene un valor de  $\rho \sim 2.13$  para  $R=5$  y un valor de  $\rho \sim 2.23$  para  $R=59$ , y resulta ser prácticamente independiente de la potencia, lo que muestra que un aumento de la potencia da lugar a un incremento proporcional de las especies reactivas involucradas en la formación de la capa, sin producirse cambios de composición de las mismas.

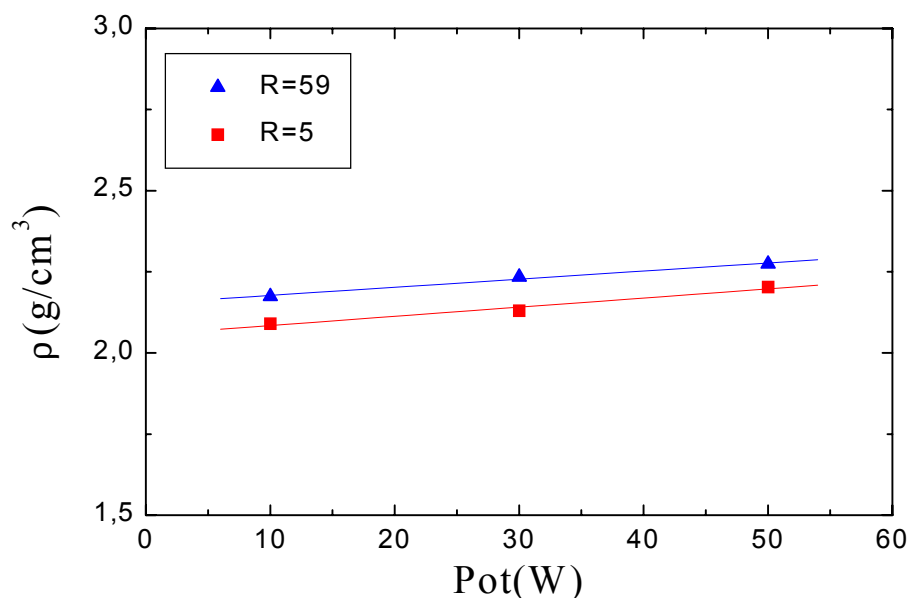


Figura 3.23: Variación de la densidad con la potencia.

## Tensiones mecánicas

La figura 3.24 refleja la variación de la tensión con la potencia. Se observa un ligero aumento, en valor absoluto, de la tensión con la potencia para relaciones de flujo altas, mientras que para valores bajos de relaciones de flujo,  $R$ , la tensión es casi una constante con la potencia.

Como se ha mencionado anteriormente y para relaciones de flujo bajas, caso en que el control del proceso de crecimiento es superficial, un incremento de la potencia



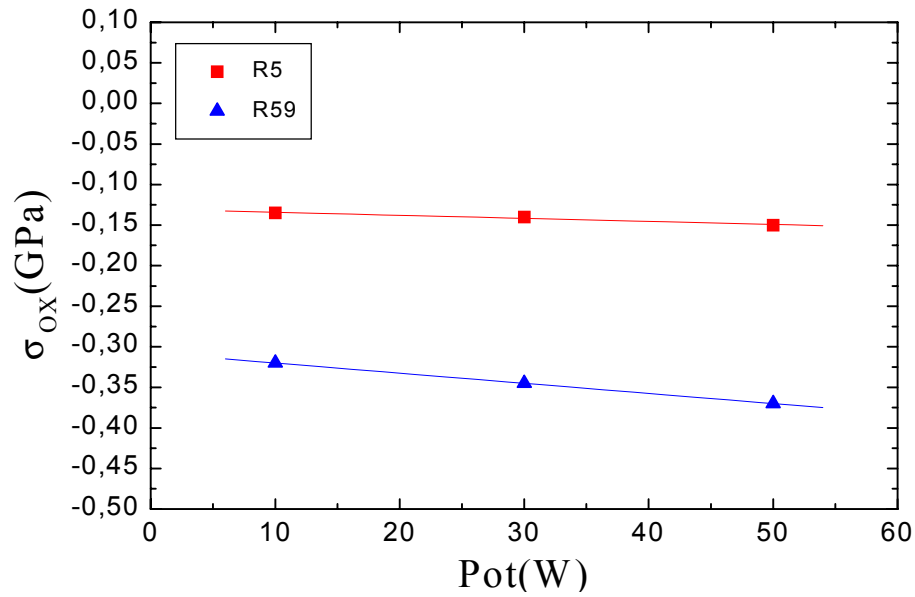


Figura 3.24: Variación de la tensión mecánica con la potencia.

no da lugar a un aumento importante de la concentración de especies activas, por tanto, la tensión intrínseca no se ve afectada. Para relaciones de flujo altas, aunque el aumento de potencia desfavorece la absorción de agua, parece ser que al enfriar las películas después del depósito desde la temperatura de depósito hasta la temperatura ambiente, estas absorben agua no enlazada, lo que afecta a la componente intrínseca de la tensión y, por tanto, al aumento de la tensión mecánica.

### 3.2.4 Caracterización de las capas depositadas en función de la presión

En este apartado se ha variado la presión manteniendo los demás parámetros fijos. Las condiciones experimentales del depósito vienen dadas por la tabla 3.13.

| R  | SiH <sub>4</sub><br>(sccm) | N <sub>2</sub> O<br>(sccm) | T <sub>d</sub><br>(°C) | Presión<br>(mTorr) | Potencia<br>(W) |
|----|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 100                | 30              |
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 200                | 30              |
| 5  | 22                         | 110                        | 300                    | 300                | 30              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 100                | 30              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 200                | 30              |
| 59 | 1.9                        | 110                        | 300                    | 300                | 30              |

Tabla 3.13: Condiciones de deposito de subóxidos de silicio sobre un substrato de silicio para tres valores diferentes de presión, a dos relaciones de flujos, R=5 y R=59.

### Velocidad de crecimiento

La figura 3.25 refleja la variación de la velocidad del depósito de las capas del subóxido de silicio con la presión. Se observa que la velocidad de depósito aumenta ligeramente con la presión para las dos relaciones de flujo R= 5 y R= 59. Esto muestra que al aumentar la presión total, las partículas excitadas llegan a la superficie y reaccionan con los iones del oxígeno y por tanto se produce un aumento en la velocidad de crecimiento.

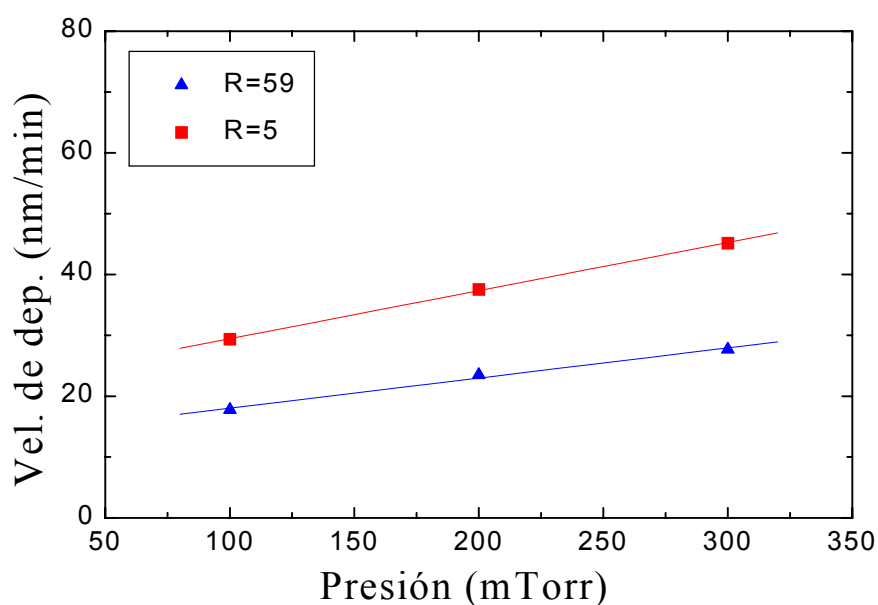


Figura 3.25: Variación de la velocidad de depósito con la presión.

### Índice de refracción

La figura 3.26 refleja la variación del índice de refracción con la presión para dos valores de R: 5 y 59.

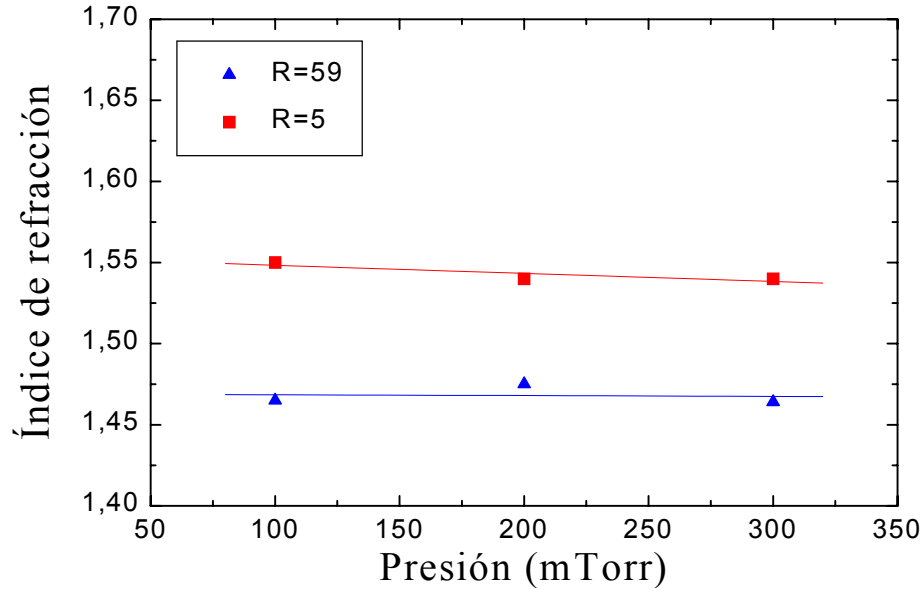


Figura 3.26: Variación del índice de refracción con la presión.

Observamos que para  $R=59$ , el índice de refracción es casi independiente de la presión, dentro del rango analizado, y tiene un valor de  $n \sim 1.47$  que es próximo al valor del óxido estequiométrico. Esto puede ser explicado puesto que a altas relaciones de flujo, donde la proporción de  $N_2O$  es suficientemente elevada y predomina el control difusional, el efecto que puede ejercer la temperatura del depósito, sobre las reacciones de absorción-desorción, la potencia o la presión, en la generación de más especies activas, cuando nos encontramos en una zona de saturación, es despreciable.

En el caso de  $R=5$ , el índice de refracción disminuye ligeramente con el aumento de la presión. Una causa posible es la transferencia de energía más alta en estas presiones del plasma a la película. Debido a las pocas colisiones, la energía de las partículas excitadas que llegan a la superficie será más alta. Esto ha sido confirmado por las medidas observadas en un compartimiento multipolar del plasma del ECR, que

mostró que la densidad media del ión disminuye de forma exponencial con el aumento de la presión total [30]. Por lo tanto, películas más densas con menos hidrógeno y un índice de refracción más alto serán obtenidas en condiciones de presión más baja.

### Contenido en impurezas

En las figuras 3.27 y 3.28 se representan los espectros de infrarrojo para el conjunto de muestras depositadas variando la presión entre 100 hasta 300 *mTorr*, mientras que la relación de flujos  $R=N_2O/SiH_4$  se mantuvo constante.

En la figura 3.27 y para  $R= 5.5$  se observa que la intensidad de la banda Si-H aumenta cuando la presión de la cámara aumenta, mientras que la intensidad de la banda N-H se mantuvo constante. Al contrario, para  $R= 59$  se ve en los espectros de la figura 3.28 que al aumentar la presión en la cámara, la intensidad de la banda Si-OH disminuye. Esto demuestra que los grupos Si-OH primeros vecinos o bien el agua desaparecen aumentando la presión. También se ve un desplazamiento de la banda Si-O-Si “stretching” de 1060 a 1070  $cm^{-1}$  acercándose al valor del óxido térmico, lo que indica que el orden estructural, en la red Si-O deformada, aumenta con el aumento de la presión para relaciones de flujo altas.

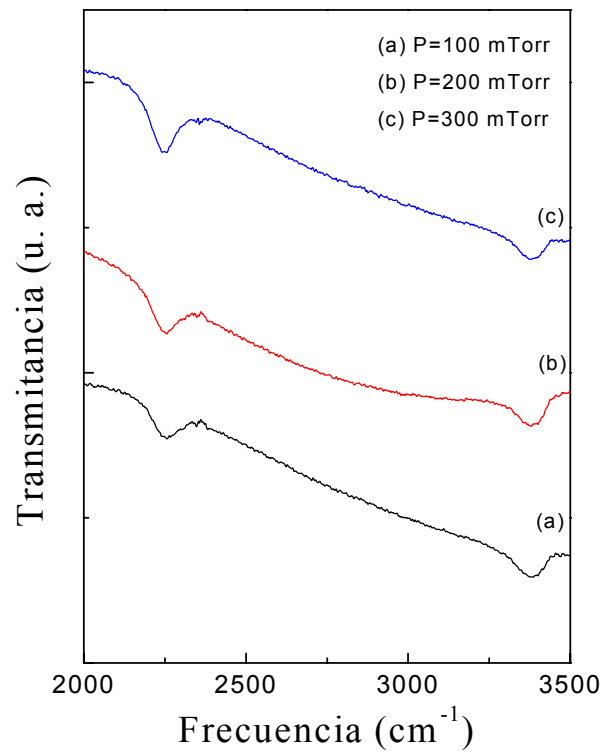


Figura 3.27: Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la presión ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Pot}=30\text{W}$  y  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=5$ ).

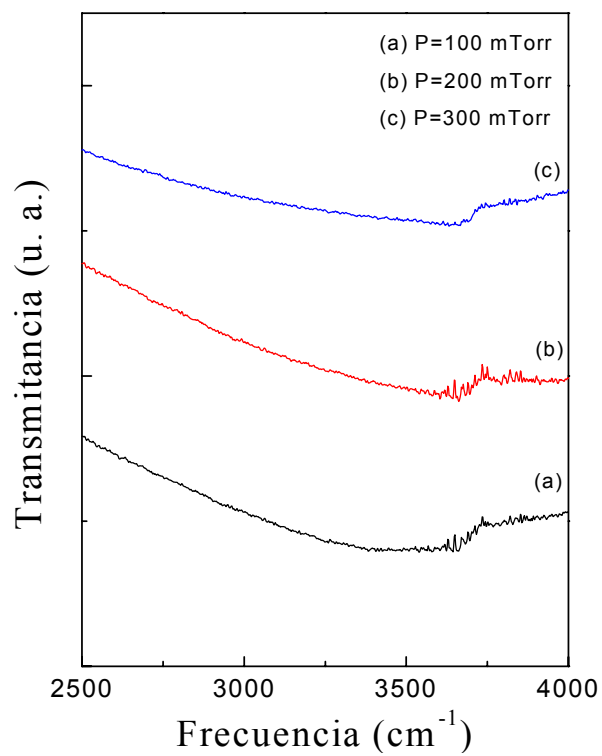


Figura 3.28: Espectro FTIR para capas depositadas a tres valores diferentes de la presión ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Pot}=30\text{W}$  y  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=59$ ).

## Densidad

En la figura 3.29 se presenta la variación de la densidad con la presión. La densidad tiene un valor de  $\rho \sim 2.35$  para  $R=5$  y un valor de  $\rho \sim 2.20$  para  $R=59$ , y aparece independiente de la presión, lo que muestra que un aumento de la presión no produce ningún cambio en la composición de las mismas.

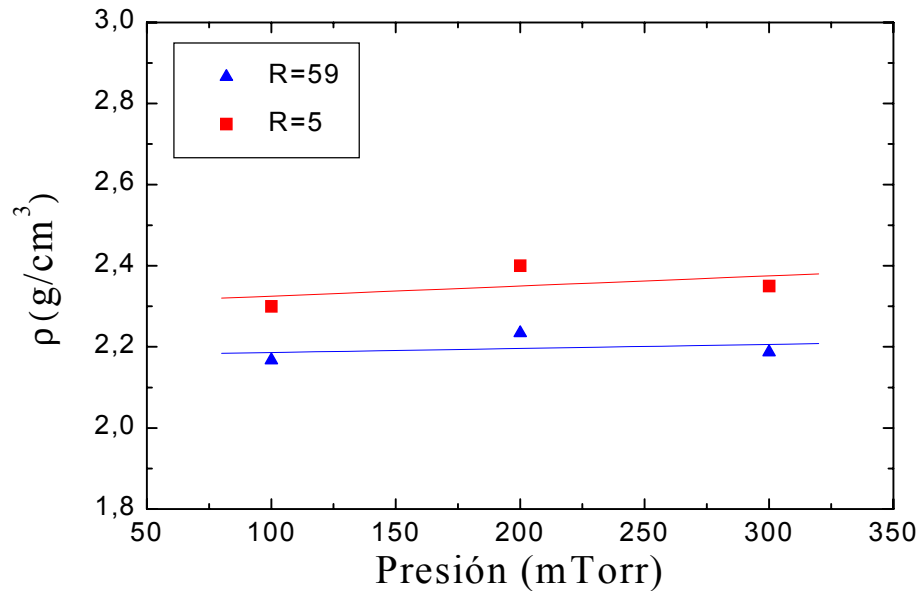


Figura 3.29: Variación de la densidad con la presión.

## Tensiones mecánicas

La figura 3.30 refleja la variación de la tensión con la presión. Para  $R=5$  la tensión aumenta ligeramente, en valor absoluto, con el aumento de la presión en la cámara. Al contrario, para  $R=59$  se observa que la tensión disminuye ligeramente, en valor absoluto, con el aumento de la presión.

Para  $R=5$ , el comportamiento de la tensión con la presión podría explicarse por un aumento del contenido en impurezas relacionadas al enlace Si-H de las capas depositadas a medida que aumenta la presión, lo que produciría un aumento de la componente intrínseca de la tensión. Y para  $R=59$ , las impurezas relacionadas

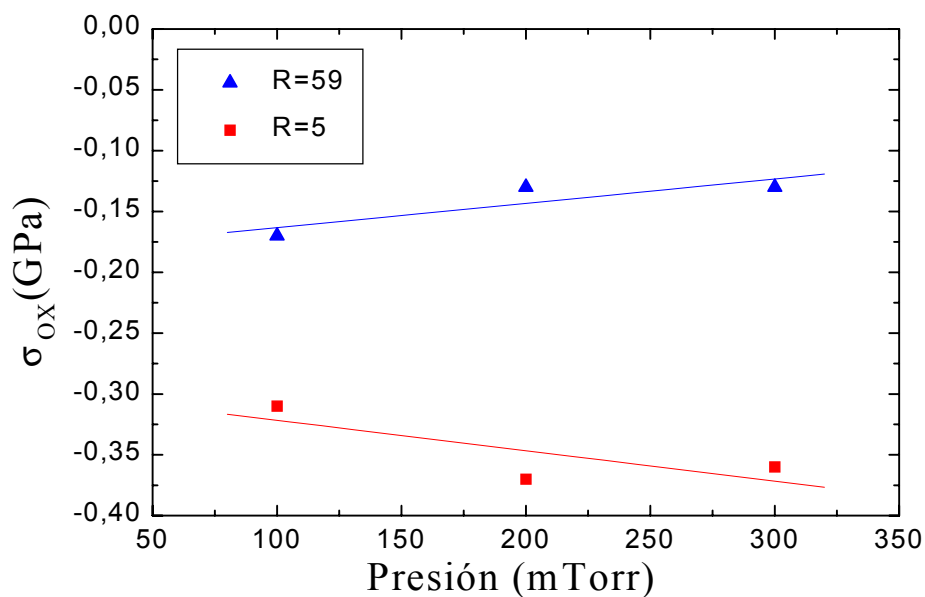


Figura 3.30: Variación de la tensión mecánica con la presión.

al enlace Si-OH disminuyen cuando la presión aumenta, por tanto, la componente intrínseca de la tensión disminuye.

### 3.3 Condiciones óptimas de depósito

Se han depositado películas del subóxido de silicio, de grosor alrededor de  $1 \mu m$ , sobre substratos de silicio monocristalino mediante la técnica PECVD, utilizando el silano y el protóxido de nitrógeno como gases precursores. Las propiedades de las capas depositadas dependen de los parámetros del depósito, especialmente de la relación de flujos  $R=[N_2O]/[SiH_4]$ .

En este capítulo se ha estudiado la influencia que tienen los parámetros de depósito, flujo total, temperatura de depósito, potencia y presión, sobre las propiedades físicas de las capas  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>. Los resultados obtenidos son:

✓ Se han tomado como óptimos valores bajos del caudal total  $F_t$ , entre 110 y 150 sccm, lo que permite abarcar un amplio intervalo de valores de R, desde 2 hasta 110,



y por tanto, una variación del índice de refracción, entre 1.88 y 1.46, necesaria para la realización de las estructuras ARROW.

✓ El comportamiento de las características de la película con los parámetros del depósito depende de la relación de flujos R. Cuando R aumenta de 2 a 59, la composición de la película varía desde la obtención de un óxido de silicio subestequiométrico (rico en silicio) hasta la obtención de un óxido de silicio casi estequiométrico de características muy similares a las del óxido de silicio térmico.

✓ La temperatura de depósito afecta a las propiedades de las capas depositadas. Se han realizado depósitos a temperaturas comprendidas entre 200°C y 350°C.

- Para valores de R bajos, inferiores a 29, se ha mostrado que un aumento de la temperatura de depósito hasta 350 °C, disminuye la concentración de los enlaces Si-H y N-H, mientras que la tensión mecánica no sufre ningún cambio.

- Para valores de R altos, superiores a 29, se ha mostrado que para temperaturas de depósito por encima de 300 °C, los grupos Si-OH primeros vecinos o bien el H<sub>2</sub>O, desaparecen. Aun cuando inicialmente a altas temperaturas de depósito se inhiba la absorción de agua por las capas depositadas, el agua no enlazada absorbida en el proceso de enfriamiento, induce un aumento de la tensión mecánica.

✓ La potencia y la presión influyen ligeramente en las propiedades de las capas analizadas. Posiblemente debido al hecho que estas variables no se ven involucradas en cambios de mecanismo y únicamente propician procesos secundarios, como la formación de especies activas en fase gaseosa o las reacciones de absorción-desorción. Se han variado la potencia y la presión entre 10-50 Watt y 100-300 mTorr, respectivamente.

- Para relaciones de flujo bajas, R=5, un aumento de la potencia favorece una mayor estequiometría de las capas crecidas y aumenta el orden estructural en la red Si-O deformada, disminuyendo la cantidad de enlaces Si-H incorporados como impurezas sin afectar apreciablemente a las tensiones mecánicas. A su vez, en condiciones de baja presión, P=100 mTorr, se obtienen películas más densas con menor cantidad de hidrógeno y menor tensión mecánica.

- Para relaciones de flujo altas, R=59, al aumentar la potencia, se obtienen depósi-

tos con menor contenido de impurezas relacionadas con los enlaces Si-OH y H<sub>2</sub>O, y un ligero aumento de la tensión mecánica. En condiciones de alta presión, 300 mTorr, la concentración de los enlaces Si-OH primeros vecinos, además del agua, disminuye induciendo una menor tensión mecánica.

Así, concluimos que, para relaciones de flujo bajas, es recomendable hacer depósitos a temperaturas superiores a 300°C, con una potencia de 50 Watt y una presión de 100 mTorr. Para relaciones de flujo altas es conveniente hacer depósitos a una temperatura de 300°C, una potencia de 30 Watt y una presión de 300 mTorr.

## Bibliografía

- [1] A. Sassella, et al. J. Vac. Sci. Technol., **A15**, 377-389 (1997).
- [2] E.W. Sabin and C.L. Ramiller, *Plasma Processing*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NY, 1983, p. 143.
- [3] L. Smith and A.S. Alimonda, J. Electrochem. Soc., **140**, 1496 (1993).
- [4] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol., **A4**, 689 (1986).
- [5] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj, Phys. Rev., **B28**, 3225 (1983).
- [6] A. C. Adams, et al. J. Electrochem. Soc., **128**, 1545 (1981).
- [7] J. C. Knights, R. A. Street and G. Lucovsky, J. Non-Cryst. Sol., **35-36**, 279 (1980).
- [8] M. H. Brodsky et al., Phys. Rev., **B16**, 3556 (1977).
- [9] N. Maley, Phys. Rev., **B46**, 2078 (1992).
- [10] U. Kroll et al., J. Appl. Phys., **80**, 4971 (1996).
- [11] W. A. Lanford and M. J. Rand, J. Appl. Phys., **49**, 2473 (1978).
- [12] D. V. Tsu, G. Lucovsky, and B. N. Davidson, Phys. Rev., **B40**, n<sup>o</sup>3, 1795 (1989).
- [13] E. Knozinger et al., Mikrochim. Acta II, 27 (1988)
- [14] W. C. Lai et al., J. Electrochem. Materials, **19**, 419 (1990).

- [15] W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1064 (1977).
- [16] A. C. Adams and C. D. Capiro, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1042 (1979).
- [17] M. Moreno, et al. *New Horizons for Materials 5: Advances in Science and Technology*, Ed. P. Vincenzini, Faenza, 149 (1995).
- [18] J.D. Chapple-Sokol, W.A. Pliskin and R.A. Conti, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, n°12, 3723 (1991).
- [19] B.C. Nguyen, et al. *The Electrochem. Soc. Extended Abstracts*, **89-2**, abs. n°215, 311 (1989).
- [20] J. A. Theil, D. V. Tsu, and G. Lucovsky, *J. Electron. Mater.*, **19**, 209 (1990).
- [21] J. A. Theil, D. V. Tsu, M. W. Watkins, S. S. Kim, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 1374 (1990).
- [22] M. Ohring, “*The Material Science of Thin Films*”, Academic Press, INC, p. 519.
- [23] W. Buckel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 606 (1969).
- [24] S. R. Ovshinsky in *Physical Properties of Amorphous Materials* (Eds: P. Adler, B. B. Schwartz and M. C. Steele), Plenum Press, N. Y., 1985.
- [25] M. Ohring, “*The Material Science of Thin Films*”, Academic Press, INC, p. 403.
- [26] A. K. Sinha, H. J. Levinstein and T. E. Smith, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2423 (1978).
- [27] G. Carlotti, L. Doucet and M. Dupeux, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 3460 (1996).
- [28] D. Temple, et al *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 564 (1993).
- [29] A. C. Adams in *Reduced Temperature Processing for VLSI*, (Eds: R. Reif and G. R. Srinivasan), *The Electrochem. Soc.*, 111 (1986).
- [30] G. King, F. C. Sze, P. Mak, T. A. Grotjohn, J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, N° 4, 1265-1269 (1992).